

N° D'ORDRE: 636

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

André OUSTRY

Agrégé de l'Université

CONDITIONS DE FORMATION DE LA COUCHE D'ADSORPTION DE L'OXYGENE SUR LE CUIVRE . ETUDE PAR DEL ET DER .

♦♦♦♦♦

Soutenue le 14 Novembre 1974 devant la Commission d'Examen

MM.	L. LAFOURCADE	Président
	S. GOLDSZTAUB	} Examineurs
	J. OUDAR	
	G. DEL RE	
	Ph. DURAND	
	P. LARROQUE	

THESE

Digitized by the Internet Archive
in 2026



CONDITIONS D'ADSORPTION DE L'ORANIE
SUR LE CUIVRE. ETUDE PAR DEL ET AL.

LA FAYOLLE
MONTAIGNE
AUX
S. DE LA
DE LA

N° D'ORDRE :

THESE

PRESENTÉE A

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

André OUSTRY

Agrégé de l'Université

CONDITIONS DE FORMATION DE LA COUCHE D'ADSORPTION DE L'OXYGENE SUR LE CUIVRE . ETUDE PAR DEL ET DER .

♦♦♦♦♦

Soutenue le 14 Novembre 1974 devant la Commission d'Examen

MM. L. LAFOURCADE
S. GOLDSZTAUB
J. OUDAR
G. DEL RE
Ph. DURAND
P. LARROQUE

Président

Examineurs



UNIVERSITE PAUL SABATIER

TABLEAU DU PERSONNEL SCIENCES

DIRECTION DE L'UNIVERSITE

M. LARENG	Président
M. MATHIS	1er Vice-Président
M. MARTIN	2ème Vice-Président

U.E.R. SCIENTIFIQUES

HONORARIAT

M. BEDOS	Professeur honoraire
M. BLAIZOT	Doyen honoraire
M. CAPDECOMME	Doyen honoraire, Recteur honoraire correspondant de l'Institut
M. DIEHL	Professeur honoraire
M. DUPOUY	Membre de l'Institut, Doyen honoraire, Directeur Général honoraire du C.N.R.S., Professeur honoraire
M. DURAND Emile	Doyen honoraire
M. ESCANDE	Professeur honoraire, Membre de l'Institut
M. GAUSSEN	Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut
M. JACQUES	Professeur honoraire
M. MASDUPUY	Professeur honoraire
M. MATHIS	Doyen honoraire
M. MIGNONAC	Professeur honoraire
M. MORQUER	Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut
M. SECONDAT	Professeur honoraire
M. TEISSIE-SOLIER	Professeur honoraire
M. VANDEL	Professeur honoraire, Membre de l'Institut

PROFESSEURS

M. CASTERAS	Géologie, Correspondant de l'Institut
M. CAPDECOMME	Minéralogie, Correspondant de l'Institut
M. NOUVEL	Biologie Générale
M. GALLAIS	Chimie, Membre de l'Institut
M. DURAND Emile	Physique
M. FERT	Physique
M. LESBRE	Chimie Organique
M. HURON	Mathématiques Appliquées
M. MARGULIS	Pédologie
M. TRICHE	Chimie Analytique et Spectrographie
M. LEDOUX	Zoologie Appliquée
M. RIVALS	Agriculture
M. PERRIER	Physique
M. MATHIS	Chimie
M. ORLIAC	Géochimie et Minéralogie
M. LAFOURCADE	Physique
M. ANGELIER	Ecologie
Mlle de FERRE	Botanique
M. FARRAN	Minéralogie et Géotechnique
M. LAUDET	Physique Théorique et Calcul Numérique
M. SERFATY	Biologie Animale
M. LAGASSE	Electrotechnique
M. BLANC	Physique Nucléaire
M. LEREDDE	Botanique
M. LELUBRE	Géologie
M. TROCHAIN	Botanique
M. LALAGUE	Mathématiques Générales
M. BOUIGUE	Astronomie
M. COUCHET	Physique
M. ASSELINEAU	Chimie Biologique
M. MAURET	Chimie Systématique
M. AGID	Physiologie

M. MONTANT	Cryptogamie
M. GAUTIER	Physique
M. CRUMEYROLLE	Mathématiques
M. GOURINARD	Géologie
M. PULOU	Minéralogie
M. CAMBOU	Physique Spatiale
M. LACOSTE	Electrotechnique
M. THIBAUT	Mécanique Rationnelle et Appliquée
M. MASCART	Mathématiques
M. MEDIONI	Psychophysiologie
M. RAYNAUD Pierre	Physiologie Animale
M. ZALTA	Chimie Biologique
M. SEVELY	Electrotechnique
M. POMMIEZ	Mathématiques
M. REY Paul	Biologie Végétale
M. COULOMB	Physique
M. TRINQUIER	Physique
M. MARONI	Chimie
M. BEETSCHEN	Biologie Générale
M. DERACHE	Physiologie Animale
M. SATGE	Chimie Organique
M. LATTES	Chimie
M. VEDRENNE	Géophysique
M. DURAND-DE LGA	Géologie
M. CARRARA	Physique
M. JE ANNIN	Chimie Minérale
M. MAHENC	Chimie
M. MIROUZE	Géologie
M. BITSCH	Zoologie
M. DEGEILH	Physique
M. MARTIN J.C.	Génie Electrique
M. REY Gérard	Electronique, Electrotechnique, Automatique

PROFESSEURS ASSOCIES

M. ANDERSON	Physique Spatiale
-------------------	-------------------

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PICCA	Physique
M. MERIC	Mathématiques Appliquées
Mme LECAL	Zoologie
M. PILOD	Physique
M. LARROQUE	Physique
M. BARRANS	Chimie
Mlle LAPEYRE	Mathématiques - Informatique
M. BERTRAND	Chimie
M. DESQ	Mathématiques
M. ROCARD	Electronique
M. POILBLANC	Chimie
M. TOUZE	Physiologie Végétale
M. FRASNAY	Mathématiques
M. CASSAGNAU	Zoologie
M. GUERIN	Mathématiques
M. PESCIA	Physique
M. SOUQUET	Géologie
M. SCHNEIDER	Biologie Cellulaire
M. SICARD	Biologie Génétique
M. de LOTH	Chimie Physique
M. SAPORTE	Physique
M. PERENNOU	Informatique
M. THENOZ	Génie Civil
M. CAUSSINUS	Mathématiques Appliquées
M. DURAND Ph.	Physique
M. CASTAN	Informatique
M. REME	Mesures Physiques

M. FONTAN	Physique Nucléaire
M. BAUDRAS	Chimie Biologique
M. CALVET	Mécanique des Fluides
M. PAGANI	Physique
M. BEAUFILS	Informatique
M. BERTHELEMY	Zoologie
M. TERJANIAN	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES

M. ATTEIA	Mathématiques
M. CUPPENS	Mathématiques
Mlle BARBANCE	Mathématiques
M. VERDIER	Physique
M. GILLY	Génie Mécanique
M. COTTU	Génie Mécanique
M. ROUTIE	Génie Chimique
M. MARAL	Physique
M. HURAU	Physique
M. LEGRAND	Génie Civil
M. ABATUT	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. SOTIROPOULOS	Chimie Organique
Mme GERVAIS	Chimie Inorganique
M. BONEL	Chimie
M. MAUSS	Mécanique
M. BANCEL	Mathématiques
M. JOSSERAND	Mesures Physiques
M. BETOURNE	Informatique
M. CAMPAN	Psychophysiologie
M. CLERC	Mécanique
M. GRIFONE	Mathématiques
M. ETTINGER	Mathématiques
M. LETAC	Mathématiques
M. BONNET Louis	Biologie
M. LOUARN	Génétique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. BACCAR	Chimie Organique
-----------------	------------------

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. PRADINES	Mathématiques
M. NGUYEN THANH VAN	Mathématiques
M. GALINIER Michel	Informatique

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

PROFESSEURS

M. NOUGARO	Hydraulique Générale et Appliquée
M. GARDY	Génie Chimique
M. BIREBENT	Electronique Appliquée
M. VOIGT	Chimie Minérale
M. MONTEL	Chimie Physique et Electrochimie
M. THIRRIOT	Hydrodynamique (E.N.S.E.F.I.H.T.)
M. GRUAT	Mécanique des Fluides (Hydraulique)
M. BUGAREL	Génie Chimique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. HAMANT	Botanique
Mlle BERDUCOU	Physiologie Végétale
M. DAT	Mécanique des Fluides

M. FALLOT	Biologie Végétale (Viticulture et Arboriculture)
M. TRUCHASSON	Mécanique
M. HOFFMANN	Electronique
M. ENJALBERT	Chimie
M. MARTY	Physique Industrielle
M. LEFEUVRE	Electronique (E.N.S.E.F.I.H.T.)
M. ANGELINO	Génie Chimique
M. DABOSI	E.N.S.C.T.

MAITRES DE CONFERENCES

M. MATHIEU	Chimie Analytique
M. TRANNOY	Physique (E.N.S.E.F.I.H.T.)
M. CASTAGNETTO	Mathématiques (E.N.S.E.F.I.H.T.)
M. GILOT	Génie Chimique (Institut du Génie Chimique)
M. CALMON	Techniques Agricoles
M. MATHEAU	Electronique

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. NOAILLES	Informatique
-------------------	--------------

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE TOULOUSE

PROFESSEURS

M. ROQUES	Chimie Industrielle
M. GRATELOUP	Génie Electrique
M. MASO	Génie Civil
M. MIRA	Génie Electrique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. COLETTE	Physique
M. FAGET	Physique
M. DURAND Gilbert	Chimie
M. SCHUTTLER	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. LETURCO	Génie Electrique
M. SIRIEYS	Génie Civil
M. BROUSSEAU	Physique
M. BESOMBES-VAILHE	Chimie
M. VERDIER Alain	Chimie

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. LACAZE	Mathématiques
-----------------	---------------



ADMINISTRATION

M. PRINEAU	Secrétaire Général de l'Université
------------------	------------------------------------

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique Structurale que dirige Monsieur le Professeur L. LAFOURCADE. Je suis conscient de tout ce que je dois à Monsieur LAFOURCADE qui m'y a accueilli et je tiens à lui en exprimer ma gratitude respectueuse. Je lui suis également très reconnaissant d'avoir bien voulu accepter de présider cette commission d'examen.

Monsieur le Professeur S. GOLDSZTAUB a eu l'extrême obligeance de me permettre de faire un séjour très instructif dans son laboratoire à Strasbourg. Je lui en suis fort reconnaissant ainsi que de l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail et qu'il manifeste une fois encore en acceptant de faire partie de ce jury.

Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur J. OUDAR mes remerciements respectueux pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter de juger mon travail et de venir pour cela à Toulouse.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur le Professeur G. DEL RE pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté de faire partie du jury.

Messieurs les Professeurs Ph. DURAND et P. LARROQUE ont accepté malgré leurs multiples occupations de juger ce travail : qu'ils soient vivement remerciés.

Je suis très heureux de remercier mes camarades chercheurs et plus particulièrement ceux avec qui j'ai travaillé directement : A. ESCAUT, que j'ai intéressé à la diffraction des électrons lents - la plupart des résultats présentés dans ce mémoire sont dus à notre collaboration - et C. BUTTO, avec qui nous avons réalisé les expériences d'électrons rapides.

/...

Mes remerciements vont également à MM. PROVINCIAL, DEDIEU, LAFLOU, CAUMONT et PELLICER pour la précieuse collaboration qu'ils m'ont apportée avec autant de compétence que d'amabilité au cours des réalisations techniques, ainsi qu'à Madame DEMICHELIS pour ses travaux de dactylographie et Monsieur BOURNIQUEL pour son précieux concours dans la réalisation des photographies.

INTRODUCTION

Exposé à l'air, le cuivre fixe une certaine quantité d'oxygène. Cette adsorption de gaz sur les métaux est un phénomène très général et, même dans un vide assez poussé ($\approx 10^{-6}$ Torr) NOTTINGHAM et ANDERSON (1) signalent que la surface propre d'un métal peut être recouverte d'une monocouche d'un gaz adsorbable en quelques secondes. Parmi les méthodes utilisées pour étudier ces phénomènes, nous signalerons principalement :

- le tracé des isothermes d'adsorption dont la forme donne des renseignements sur la couche d'adsorption,
- l'étude de la variation du travail d'extraction des électrons d'un métal par suite de l'adsorption. Cette variation pouvant être mise en évidence par exemple par la mesure du potentiel de contact.

La diffraction des électrons lents est une technique particulièrement bien adaptée à l'étude structurale des surfaces et permet d'étudier l'ordre superficiel gaz-solide.

C'est en 1927, que DAVISSON ET GERMER (2) réalisent la première expérience de diffraction d'électrons de faible énergie, expérience qui mettait en évidence le comportement ondulatoire des faisceaux électroniques.

Dans le même temps, THOMSON et PONTE réalisaient des expériences de diffraction d'électrons de haute énergie. Pendant très longtemps on s'intéressa principalement à la diffraction des électrons rapides qui donnait des renseignements sur la structure interne des cristaux.

Seul, FARNSWORTH (3) continuait l'étude des surfaces, les faisceaux diffractés étaient détectés par une cage de Faraday.

Bien qu'en 1934, EHRENBERG (4) montrait qu'il était possible de visualiser le diagramme de diffraction sur un écran fluorescent, ce n'est qu'en 1960 que GERMER (5) réalise un nouveau diffractographe à

électrons lents qui utilise la post-accélération décrite par EHRENBORG. Depuis cette date, de nombreux chercheurs s'intéressent à l'étude des surfaces ce qui entraîne un perfectionnement de l'appareillage.

Le premier diffractographe en acier inoxydable est construit par le professeur GOLDZSTAUB (6). Actuellement, cette technique couplée à d'autres moyens d'étude des surfaces semble un outil indispensable pour l'étude si importante de l'adsorption des gaz sur les solides.

BUT ET PLAN DU PRESENT TRAVAIL

Le but du présent travail est d'étudier, principalement au moyen de la diffraction des électrons lents, les conditions de formation de la couche d'adsorption de l'oxygène sur le cuivre. Cette étude comporte essentiellement quatre chapitres.

Dans un premier chapitre, nous exposons la théorie géométrique de la diffraction des électrons lents qui nous permettra, en particulier, de déterminer les paramètres géométriques des mailles de surface. Nous donnons également dans ce chapitre, les calculs qui permettent d'interpréter de nombreux phénomènes observés dans l'étude des surfaces.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du diffractographe et des accessoires nécessaires à une telle étude. Cet appareillage a été entièrement réalisé au laboratoire.

Le troisième chapitre est l'exposé des résultats expérimentaux obtenus avec cet appareillage. Cet exposé se termine par un essai d'interprétation des résultats de chimisorption et donne des modèles pour les composés d'adsorption.

Le dernier chapitre comporte les résultats d'une étude effectuée par diffraction d'électrons rapides sous incidence rasante. Dans le cas des électrons rapides, le diagramme de diffraction représente une coupe de l'espace réciproque et au moins deux diagrammes sont nécessaires pour déterminer la maille unité.

L'avantage de la D.E.R. sur la D.E.L. est la plus grande précision, dans la détermination des paramètres.

La D.E.R. permet également, dans certains cas, de distinguer les réflexions simples des réflexions multiples. Par cette technique, nous avons étudié l'adsorption de l'oxygène sur les faces (110), (100) et (111) de films minces épitaxiaux. Au moyen de cet appareillage, nous avons pu suivre l'évolution de la couche d'adsorption pendant la réaction et retrouver les structures mises en évidence par D.E.L. sur les faces de monocristaux massifs.

Chapitre 1

THEORIE GEOMETRIQUE DE LA DIFFRACTION DES ELECTRONS LENTS

Dans ce chapitre, nous exposons les calculs qui permettent d'interpréter les diagrammes de diffraction rencontrés au cours de cette étude.

Nous avons voulu également regrouper dans cette partie un certain nombre de résultats, de façon à obtenir un exposé assez complet de la diffraction des électrons lents par les surfaces.

1.1 - AMPLITUDE DE DIFFUSION

La répartition angulaire des électrons diffusés élastiquement par une surface, peut être obtenue à partir de la théorie cinématique.

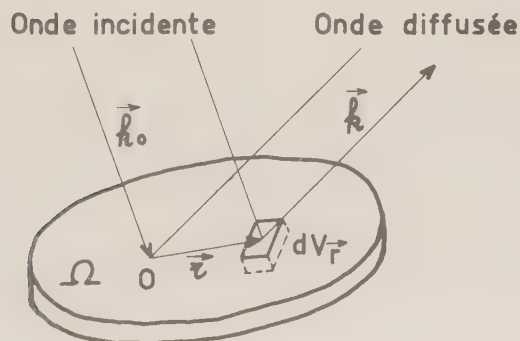


Fig. 1. Définition des vecteurs $\vec{k}_0, \vec{k}, \dots$

Considérons une onde incidente plane caractérisée par le vecteur d'onde $\vec{k}_0$, de module $\frac{1}{\lambda}$ (figure 1). Soit $\phi(\vec{r})$ le potentiel du cristal à l'extrémité du vecteur $\vec{r}$. L'expression de l'onde diffusée par l'élément de volume $dV_{\vec{r}}$ dans la direction du vecteur d'onde $\vec{k}$ est :

$$A \phi(\vec{r}) \exp \left[2\pi i (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r} \right] \cdot dV_{\vec{r}}$$

L'amplitude diffusée par tout le cristal est

$$A \int_{\Omega} \phi(\vec{r}) \exp \left[2\pi i (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r} \right] \cdot dV_{\vec{r}}$$

avec $A = \frac{2\pi m_0 e}{h^2}$

l'intégrale étant étendue au volume diffractant (*). Cette expression, appelée amplitude de diffusion (**) (*) (7) s'écrit habituellement :

$$f(\vec{S}) = A \int_{\Omega} \phi(\vec{r}) \exp 2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r} \cdot dV_{\vec{r}}$$

où $\vec{S} = \vec{k} - \vec{k}_0$ est un vecteur de l'espace réciproque.

Nous pouvons remarquer que cette intégrale représente la transformée de Fourier du potentiel.

(*) Dans les expériences de diffraction, l'onde incidente n'est jamais une onde plane (non monochromaticité de la source, divergence du faisceau) ; l'intégration est alors limitée à une partie du volume diffractant (voir paragraphe 1.5.1. zone de cohérence).

(**)(*) Le carré de l'amplitude de diffusion a les dimensions d'une surface ; on montre, en effet, que le rapport de l'intensité diffusée dans la direction définie par le vecteur $\vec{S}$ à l'intensité incidente est tel que :

$$\frac{J(\vec{S})}{J_0} = \frac{f(\vec{S})^2}{r^2}$$

où, r est la distance de l'objet diffractant au point d'observation et J et J_0 sont par exemple des flux de particules.

1.2 - DIFFRACTION PAR UN RESEAU A DEUX DIMENSIONS

Dans le cas d'une distribution bidimensionnelle de centres diffusants, le potentiel $\phi(\vec{r})$ est périodique.

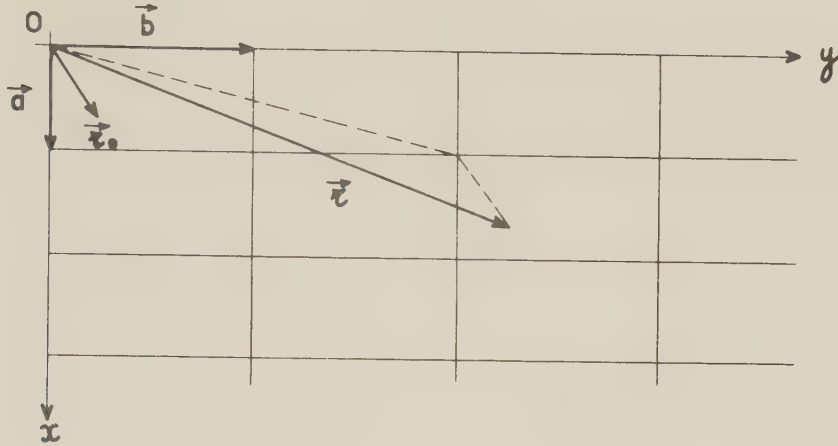


Fig. 2 Schéma d'un réseau bidimensionnel.

Soit $\vec{a}$ et $\vec{b}$ les vecteurs de base de ce réseau ; les points équivalents sont donnés par la relation (fig. 2) :

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} \quad (n_1 \text{ et } n_2 \text{ entiers})$$

En ces points, le potentiel est tel que :

$$\phi(\vec{r}_0 + n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b}) = \phi(\vec{r}_0)$$

L'amplitude de diffusion peut alors être mise sous la forme d'un produit de deux facteurs et s'écrit :

$$f(\vec{S}) = \sum_{n_1, n_2} \exp[2\pi i \vec{S} \cdot (n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b})] \cdot \int_{\Omega_0} A \phi(\vec{r}_0) \exp 2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_0 \cdot dV_{\vec{r}_0}$$

$$\text{ou } f(\vec{S}) = G.F$$

La fonction G, appelée fonction d'interférence ne dépend que de la périodicité de la surface et fixe les directions des faisceaux diffractés. La distribution de l'intensité de l'onde diffusée est proportionnelle à :

$$|f(\vec{S})|^2 = G.G^* \cdot F.F^*$$

Nous limitant à la recherche des directions des faisceaux, nous devons effectuer uniquement la sommation sur les n_1 et n_2 dans l'expression de G. Pour un réseau superficiel ayant la forme d'un parallélogramme de dimensions $N_1 \vec{a}$, $N_2 \vec{b}$, la sommation conduit à

$$|G(\vec{S})|^2 = \frac{\sin^2(\pi N_1 \vec{S} \cdot \vec{a})}{\sin^2(\pi \vec{S} \cdot \vec{a})} \cdot \frac{\sin^2(\pi N_2 \vec{S} \cdot \vec{b})}{\sin^2(\pi \vec{S} \cdot \vec{b})}$$

Cette expression donne la symétrie du diagramme, l'espacement et le profil des faisceaux diffractés. Si N_1 et N_2 sont très grands, la diffusion est importante dans les directions données par les relations

$$\vec{S} \cdot \vec{a} = h = (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a} = (\vec{k}_{//} - \vec{k}_{0//}) \cdot \vec{a}$$

$$\vec{S} \cdot \vec{b} = k = (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{b} = (\vec{k}_{//} - \vec{k}_{0//}) \cdot \vec{b}$$

dans ces expressions h et k sont des entiers, $\vec{k}_{//}$ et $\vec{k}_{0//}$ sont les composantes des vecteurs d'onde parallèles à la surface.

Ces équations sont les équations de LAUE pour un réseau à deux dimensions.

Chaque équation de LAUE (8) représente une série de plans équidistants dans l'espace réciproque. Ainsi l'équation $\vec{S} \cdot \vec{a} = h$ représente une série de plans parallèles, équidistants, perpendiculaires au vecteur $\vec{a}$ (figure 3).

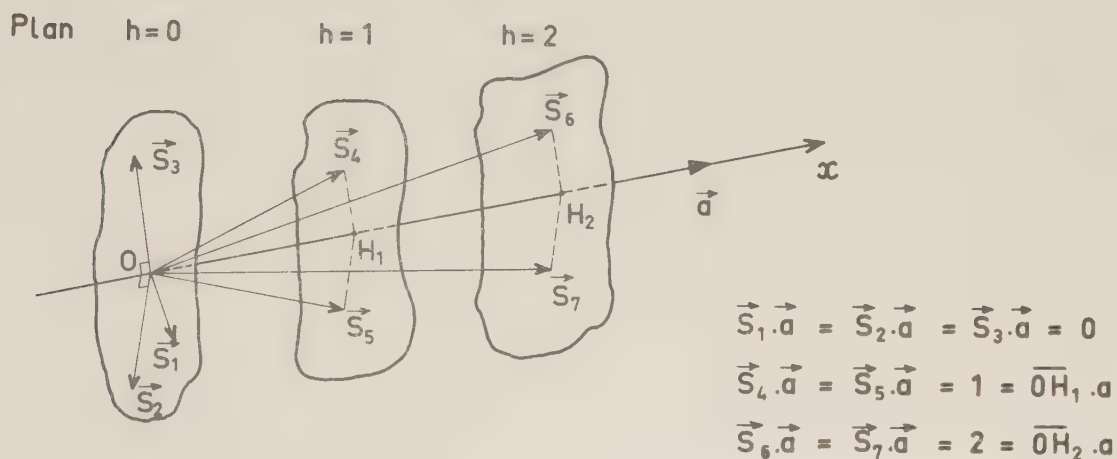


Fig. 3 Signification physique des équations de LAUE.

Les valeurs de $\vec{S}$ qui correspondent aux faisceaux diffractés sont celles dont l'extrémité est située sur les droites, intersections des deux séries de plans.

1.2.1 - Les directions des faisceaux diffractés peuvent être trouvées en utilisant la construction d'EWALD dans l'espace réciproque.

Désignons par $\vec{a}^*$ et $\vec{b}^*$ les vecteurs de base du réseau réciproque défini par les relations vectorielles :

$$\vec{a}^* \cdot \vec{a} = 1 \quad , \quad \vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0$$

$$\vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0 \quad , \quad \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 1$$

et soit $\vec{S}_{//}$, la projection sur un plan parallèle à la surface d'un vecteur de l'espace réciproque.

Une diffraction importante apparaît lorsque le vecteur $\vec{S}_{//}$ est égal à un vecteur $\vec{g}_{hk}$ du réseau réciproque.

$$\vec{S}_{//} = \vec{g}_{hk} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^*$$

En effet, pour ce vecteur nous aurons

$$\vec{S} \cdot \vec{a} = \vec{S}_{//} \cdot \vec{a} = (h \vec{a}^* + k \vec{b}^*) \cdot \vec{a} = h$$

$$\vec{S}_{//} \cdot \vec{b} = (h \vec{a}^* + k \vec{b}^*) \cdot \vec{b} = k$$

les équations de LAUE sont satisfaites.

La sphère d'EWALD est tracée de telle sorte que le vecteur d'onde $\vec{k}_0$, de module $\frac{1}{\lambda}$, soit un rayon vecteur qui se termine à l'origine O de l'espace réciproque. Les droites représentées sur la figure 4 sont parallèles à la normale à la surface du cristal et passent par les noeuds du réseau réciproque.

Les intersections de la sphère avec le réseau de droites déterminent avec le centre C les directions des faisceaux diffractés*. En effet, le vecteur $\vec{k}_{//} - \vec{k}_{0//} = \vec{S}_{//}$ est un vecteur $\vec{g}_{hk}$ du réseau réciproque.

(*) Pour observer des taches de diffraction en D.E.L., il suffit que les droites de l'espace réciproque coupent la sphère d'EWALD ($\lambda < d_{10}$, si d_{10} est la plus grande distance interrangée du réseau primitif). Dans le cas de la diffraction des R.X. ou des électrons rapides, il est nécessaire en outre que la sphère passe par un noeud $h k l$ du réseau réciproque.

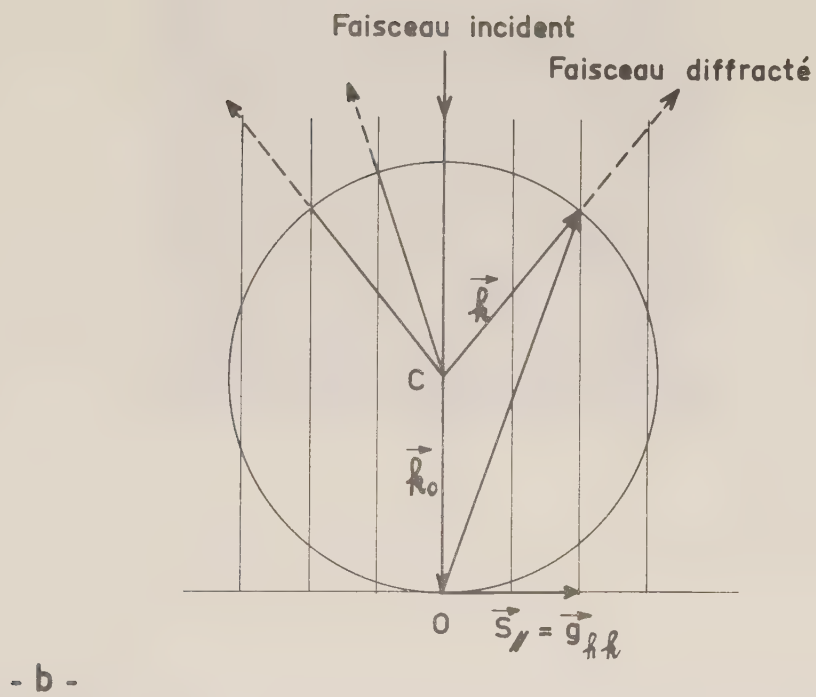
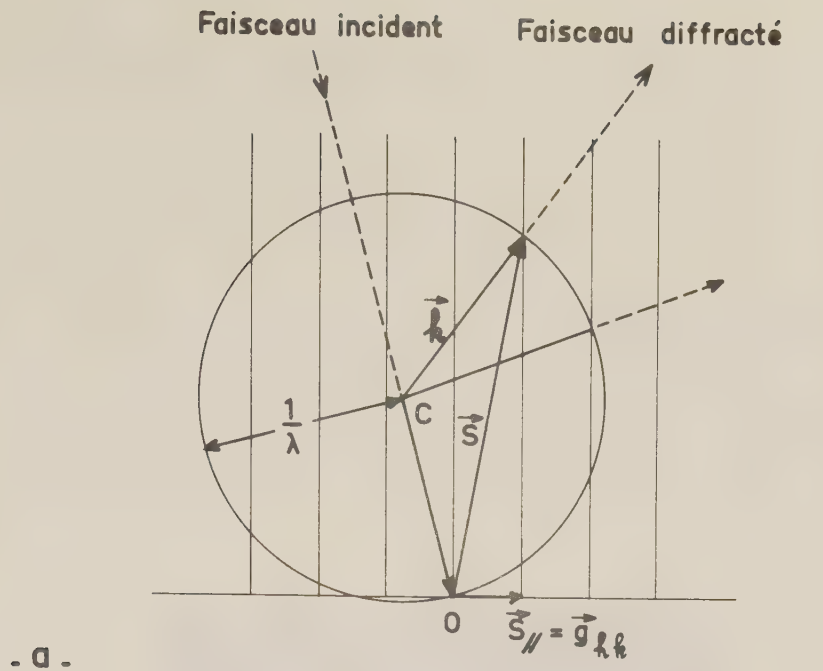


Fig. 4 Construction d'Ewald
a - Incidence oblique
b - Incidence normale

1.3 - INFLUENCE DES COUCHES PROFONDES SUR L'INTENSITE

Comme nous l'avons vu dans la section 1.2, l'intensité des faisceaux diffractés est proportionnelle à $|F|^2$. Cette fonction F est obtenue par intégration sur les points de la maille unité de vecteurs $\vec{a}$ et $\vec{b}$, parallèles à la surface et de hauteur L perpendiculaire à la surface, hauteur qui est fonction de la pénétration des électrons. L'intensité n'est pas constante lorsque la longueur d'onde associée varie, contrairement à la diffraction par un réseau bidimensionnel. Les couches profondes modulent l'intensité des taches de diffraction qui passe par des maxima lorsque la troisième condition de LAUE est satisfaite. Le phénomène de diffraction des électrons lents n'est donc pas strictement bidimensionnel (fig. 5).



Fig. 5 Diagramme de diffraction obtenu sur une face (111)
pour une énergie de 137 eV.

La symétrie est d'ordre 3 et non pas celle du plan (111).

Actuellement, le calcul de la fonction F n'est pas résolu et l'approximation cinématique ne donne pas de résultats valables. On ne peut donc compter sur les intensités pour déterminer la structure des couches bidimensionnelles, seules les données géométriques du diagramme de diffraction sont utilisables.

1.4 - DIFFRACTION PAR DEUX RESEAUX SUPERPOSES

Lorsqu'une face cristalline est en présence d'une phase gazeuse, il peut se former sur l'échantillon une structure superficielle périodique.

Nous avons alors la superposition de deux réseaux :

- le réseau du support dont les vecteurs de base, parallèles à la surface sont désignés par $\vec{a}_1$ et $\vec{b}_1$
- le réseau de la structure superficielle de vecteurs $\vec{a}_2$ et $\vec{b}_2$.

Les vecteurs de translation des deux réseaux sont reliés par les équations (9, 10) :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_2 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{b}_1 \end{pmatrix}$$

Les valeurs du déterminant :

$$M = \begin{vmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{vmatrix}$$

définissent le caractère de la superposition des deux réseaux et trois cas sont à envisager (fig. 6).

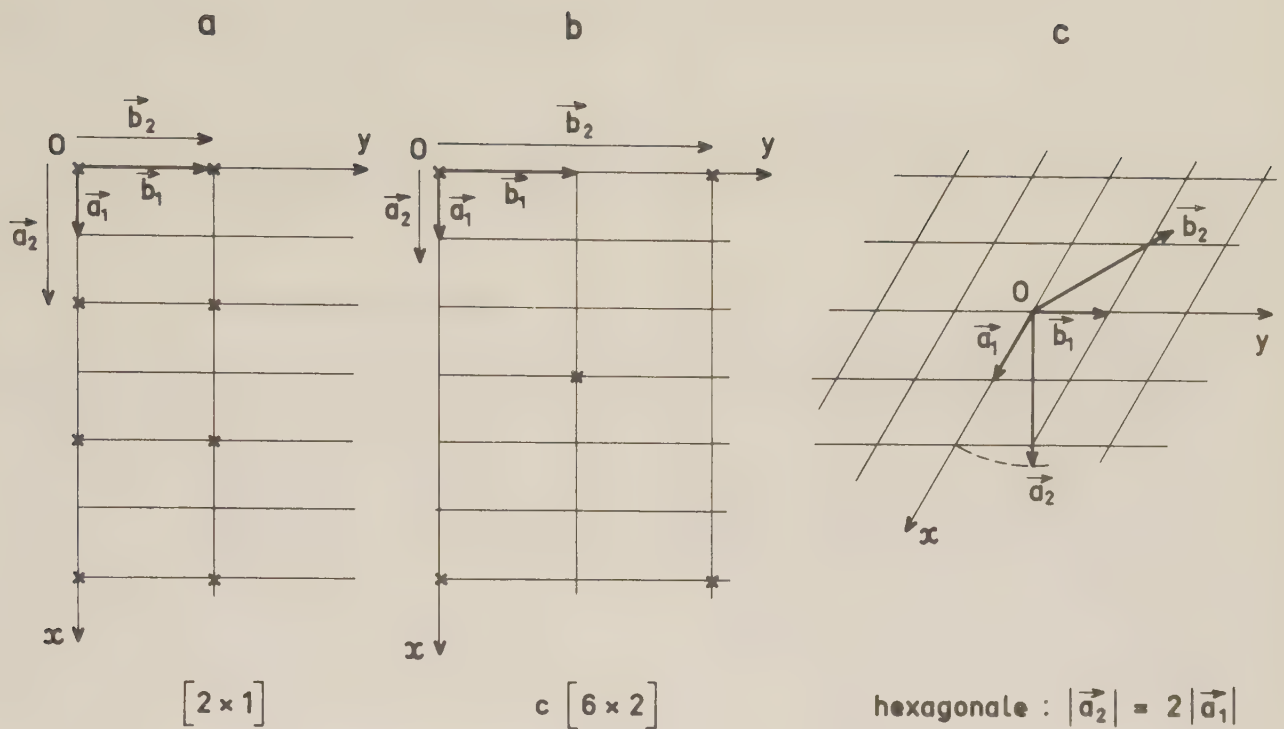
Dans les deux premiers cas, on peut définir (12) pour l'ensemble des deux réseaux, une périodicité $\vec{c}_1$. Les points équivalents de la surface sont alors donnés par la relation :

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + n_1 \vec{c}_1 + n_2 \vec{c}_2$$

et la fonction d'interférence G, s'écrit, :

$$G(S) = \sum_{n_1, n_2} \exp [2\pi i \vec{S} \cdot (n_1 \vec{c}_1 + n_2 \vec{c}_2)]$$

Le diagramme de diffraction fait ainsi apparaître cette nouvelle périodicité. La maille de vecteurs $\vec{c}_1$ et $\vec{c}_2$ est appelée maille de coïncidence.



$$M = \begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 2$$

$$M = \begin{vmatrix} 6/5 & 0 \\ 0 & 2 \end{vmatrix} = \frac{12}{5}$$

$$M = \frac{2}{\sqrt{3}} \begin{vmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{vmatrix} = \frac{2\sqrt{3}}{1}$$

Fig. 6 Superposition de deux réseaux.

- a - M, entier: les deux réseaux sont simplement reliés, la superposition est dite simple.
- b - M, fraction rationnelle: les deux réseaux sont rationnellement reliés, la superposition est dite "coïncidence site" (11)
- c - M, fraction irrationnelle: les deux réseaux sont irrationnellement reliés, la superposition est incohérente.

1.5 - STRUCTURES DESORDONNEES

Dans des conditions idéales, le diagramme de diffraction donné par un réseau bidimensionnel, périodique, de dimensions infinies devrait être formé de faisceaux de largeur angulaire très faible.

En fait, de nombreux facteurs déjà connus en radiocristallographie (13) modifient les profils de faisceaux diffractés (effet de taille d'un cristal, désordres de déplacement et de substitution).

1.5.1 - Zone de cohérence

L'onde primaire qui "éclaire" l'échantillon n'est pas cohérente sur toute son étendue.

La zone de cohérence est limitée par :

- l'incohérence spatiale due à la divergence du faisceau.
- l'incohérence temporelle qui provient de la dispersion énergétique de la source d'électrons.

Le rayon R_S de la zone de cohérence est donné par l'expression (14)

$$R_S \approx \frac{\lambda}{2 \left[1 + \left(\frac{\Delta E}{2E} \right)^2 \right]^{1/2}} \times \frac{1}{\beta_S}$$

où λ = longueur d'onde des électrons
 E = énergie des électrons
 ΔE = dispersion en énergie
 β_S = dispersion angulaire

Nous pouvons estimer R_S pour l'optique du diffractographe

$\Delta E \approx 0,2$ eV, pour une température de la cathode de 800°C

$\beta_S \approx 5 \cdot 10^{-3}$ rd, pour une source de 0,5 mm de rayon, placée à 100 mm du cristal.

Pour une énergie $E = 150$ eV, $\lambda = 1 \text{ \AA}$, on trouve

$$R_S \approx 100 \text{ \AA}$$

En général, les surfaces cristallines convenablement préparées donnent des zones parfaites, de dimensions très supérieures à R_S^2 ; dans ce cas la largeur angulaire d'un faisceau diffracté est déterminée par la cohérence du faisceau incident.

1.5.2. - On peut constater un élargissement des faisceaux diffractés lorsque la surface présente une périodicité imparfaite. Si la dimension des domaines devient inférieure à la dimension de la zone de cohérence et si les différents domaines diffusent les électrons indépendamment les uns des autres, on observe un élargissement des faisceaux. Cette hypothèse est valable lorsque la distance séparant les différents îlots est supérieure à $100 \text{ \AA}$. La figure 7 représente le diagramme de diffraction obtenu sur la face (100) pendant la croissance de la structure finale, la dimension des îlots (fig. 7a) est alors inférieure à la zone de cohérence R_S .

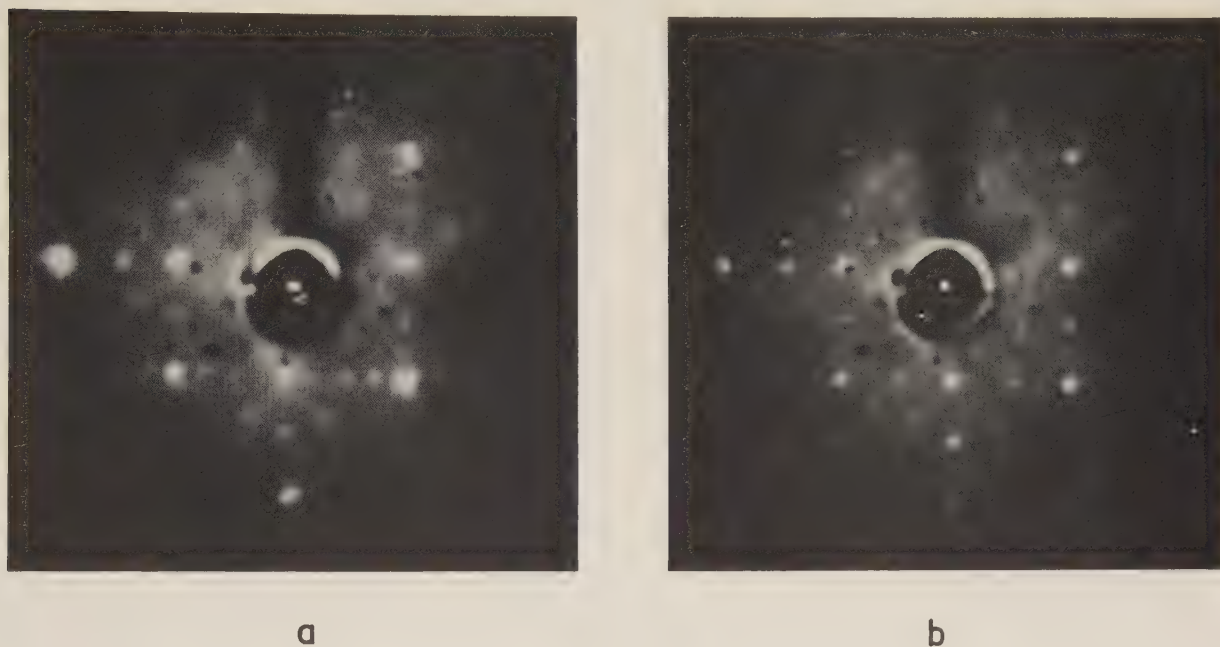


Fig. 7 Diagrammes de diffraction donnés par des îlots de la structure finale et de la structure $[2 \times 4]_{45^\circ}$.

La forme des taches de diffraction et l'évolution de l'intensité durant les études d'adsorption peuvent donner des renseignements sur la mobilité des atomes adsorbés et par suite sur le mode de croissance de la couche superficielle.

La figure 8 donne une représentation schématique d'arrangements d'atomes à une dimension et les intensités correspondantes dans l'espace réciproque (15).

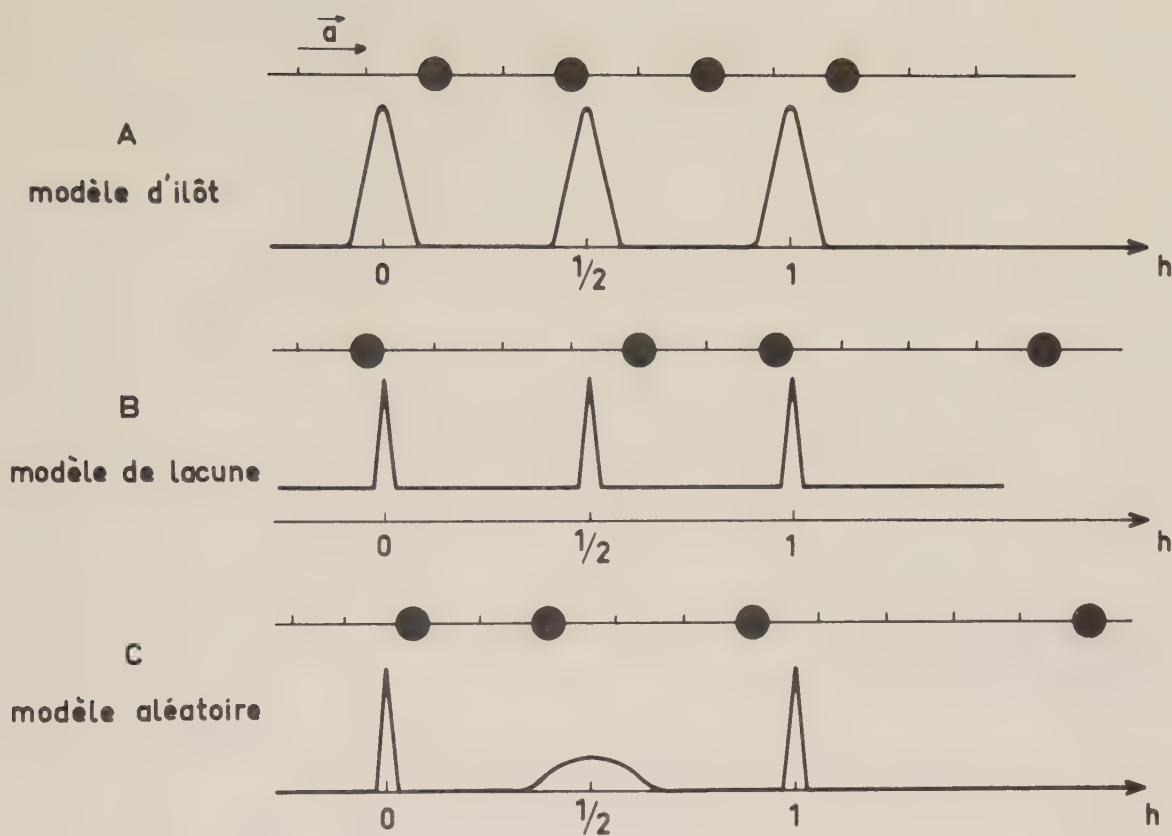


Fig. 8 Représentation schématique d'arrangements d'atomes et intensités correspondantes.

1.5.3 - Domaines antiphases

Ce type de désordre se rencontre lorsque la surface est formée de plusieurs petits domaines (de dimensions inférieures à la zone de cohérence du faisceau) présentant la même structure.

Lorsque ces domaines ne diffractent pas en phase des effets caractéristiques sont observés (16)

- dédoublement de certaines taches de diffraction,
- traînées à la place de certaines taches,
- élargissement de spots de diffraction.

Pour comprendre l'allure générale des diagrammes de diffraction que l'on obtient, considérons M domaines identiques, de longueur $N_2 b$ et de largeur $N_1 a$, reliés à travers la frontière par le vecteur $\vec{d}$ (fig. 9).

La fonction d'interférence de cet arrangement est donnée par l'expression

$$\begin{aligned}
 G(\vec{S}) = & \sum_{n_1=n_2=0}^{N_1, N_2} \exp 2\pi i \vec{S} \cdot (n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b}) \\
 & + \sum_{n_1, n_2} \exp 2\pi i \vec{S} \cdot (n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + N_1 \vec{a} + \vec{d}) \\
 & + \dots \\
 & + \sum_{n_1, n_2} \exp 2\pi i \vec{S} \cdot [n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + (M-1)(N_1 \vec{a} + \vec{d})]
 \end{aligned}$$

ou

$$G(\vec{S}) = \sum_{n_1, n_2} \exp 2\pi i \vec{S} \cdot (n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b}) \cdot \left[1 + \exp 2\pi i \vec{S} \cdot (N_1 \vec{a} + \vec{d}) + \dots + \exp 2\pi i \vec{S} \cdot (M-1)(N_1 \vec{a} + \vec{d}) \right]$$

finalement :

$$G(\vec{S}) = G_o(\vec{S}) \times \frac{\exp 2\pi i M \vec{S} \cdot (N_1 \vec{a} + \vec{d}) - 1}{\exp 2\pi i \vec{S} \cdot (N_1 \vec{a} + \vec{d}) - 1}$$

expression dans laquelle $G_o(\vec{S})$ est la fonction d'interférence d'un domaine.

L'intensité diffractée dans la direction du vecteur d'onde $\vec{k}$ est proportionnelle à $G(\vec{S})$. $G(\vec{S})$ qui s'écrit :

$$|G(\vec{S})|^2 = |G_o(\vec{S})|^2 \cdot \frac{\sin^2 \pi M \vec{S} \cdot (N_1 \vec{a} + \vec{d})}{\sin^2 \pi \vec{S} \cdot (N_1 \vec{a} + \vec{d})}$$

Les maxima de G_o sont donnés par la relation :

$$\vec{k}_{//} - \vec{k}_{o//} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^*$$

et un dédoublement d'un faisceau apparaîtra lorsque un maxima de G_o correspondra en même temps à un minima de la fonction modulatrice.

Dans l'exemple donné sur la figure 9, les maxima de G_o correspondent à :

$$h + k = 2n$$

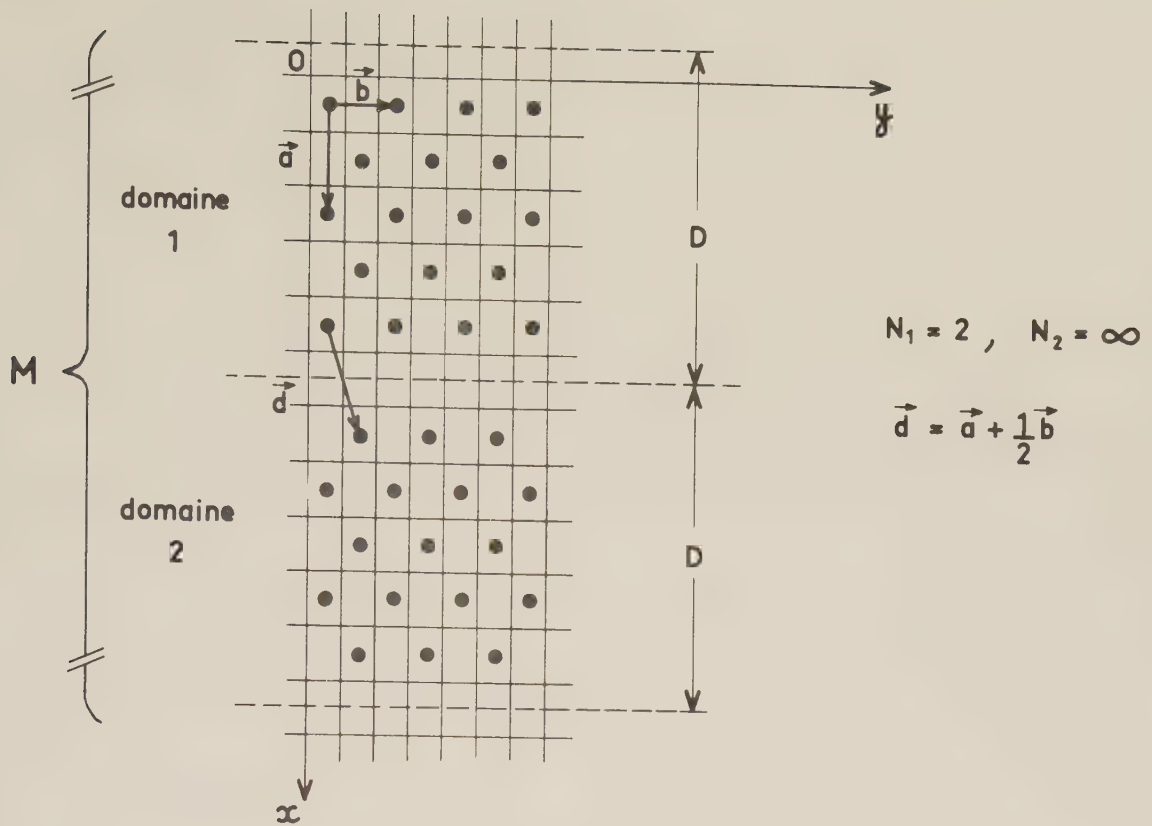


Fig. 9 Domaines antiphases.

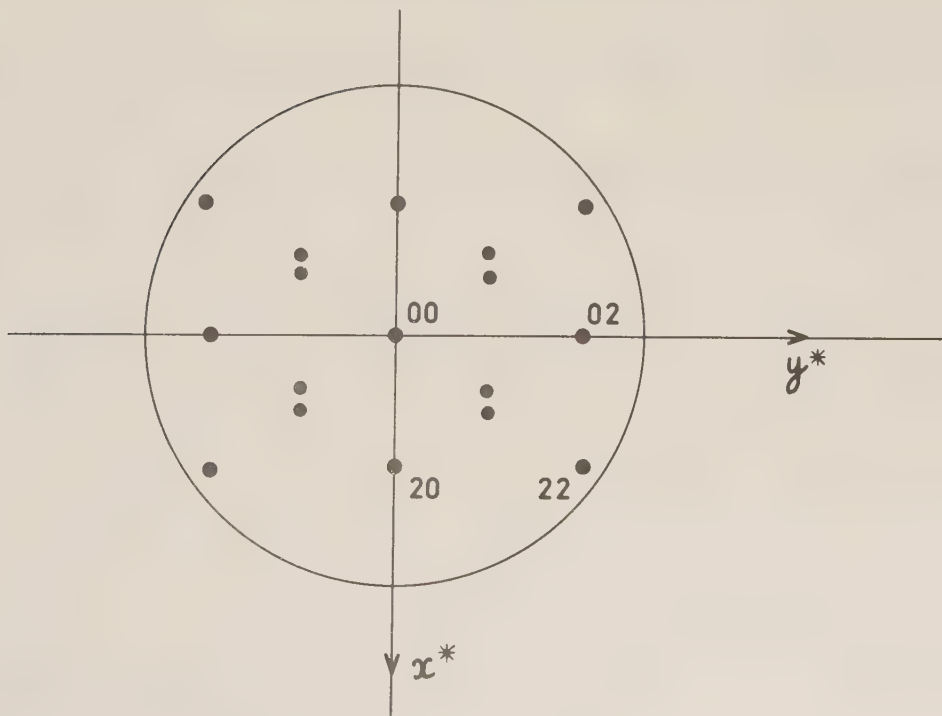


Fig. 10 Diagramme de diffraction théorique.

Le vecteur d'antiphase étant égal à $\vec{a} + \frac{1}{2} \vec{b}$, la fonction modulatrice est minimum lorsque :

$$\pi M \cdot (k_{//} - k_{o//}) (N_1 \vec{a} + \vec{d}) = n\pi$$

avec $n \neq 0$ et

$$\pi (\vec{k}_{//} - \vec{k}_{o//}) (N_1 \vec{a} + \vec{d}) \neq m\pi ,$$

valeur qui correspond à un minimum du dénominateur de la fonction modulatrice.

Les réflexions pouvant être affectées par la présence des différents domaines sont données par :

$$\pi M (\vec{k}_{//} - \vec{k}_{o//}) \cdot \vec{d} = n\pi$$

ou

$$(h\vec{a}^* + k\vec{b}^*) \cdot (\vec{a} + \frac{1}{2} \vec{b}) = \frac{n}{M} \neq m$$

finalement :

$$2h + k = 2n + 1$$

Les réflexions pour lesquelles l'indice k est impair seront affectées et seront dédoublées. Le diagramme de diffraction théorique correspondant est représenté sur la figure 10.

Exemple : considérons deux domaines identiques séparés par le vecteur d'antiphase $\vec{d}$ (fig. 9).

$$\text{Nous avons } M = 2, \quad N_1 = 10, \quad N_2 = \infty, \quad \vec{d} = \vec{a} + \frac{1}{2} \vec{b}$$

La fonction d'interférence de l'ensemble est :

$$\begin{aligned} G(\vec{S}) &= 2G_o(\vec{S}) \cos \pi (\vec{k}_{//} - \vec{k}_{o//}) \cdot (N_1 \vec{a} + \vec{d}) \\ &= 2G_o(\vec{S}) \cos \pi |(N_1 + 1) \xi + \eta/2| \end{aligned}$$

en posant

$$(\vec{k}_{//} - \vec{k}_{o//}) \cdot \vec{a} = \xi$$

$$(\vec{k}_{//} - \vec{k}_{o//}) \cdot \vec{b} = \eta$$

L'intensité diffractée est proportionnelle à

$$|G(\vec{S})|^2 = 4 |G_o(S)|^2 \cos^2 \pi (11\xi + \eta/2)$$

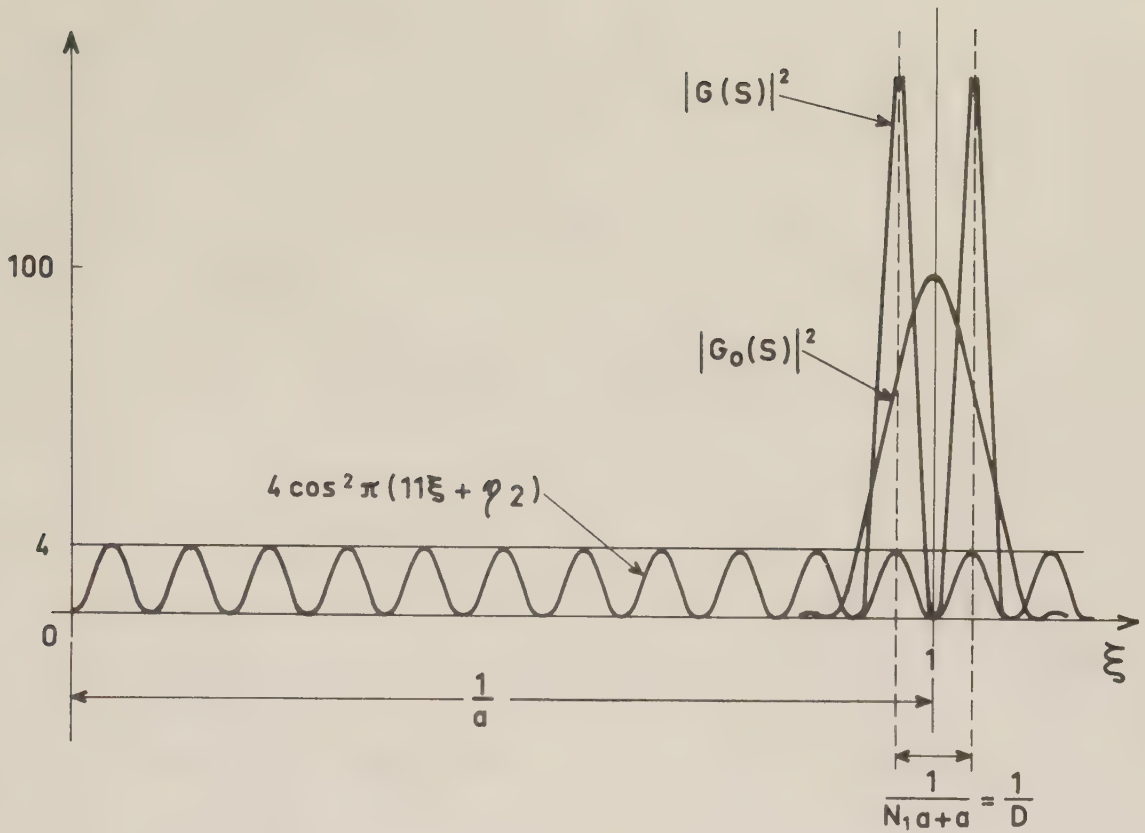


Fig. 11 Variations de $|G_0(S)|^2$, $|G(S)|^2$, $4 \cos^2 \pi(11\xi + \eta/2)$ avec ξ .

Les graphes de la figure 11 représentent les variations de $|G_0(S)|^2$, $\cos^2 \pi(11\xi + \eta/2)$ et de $|G(S)|^2$ en fonction de ξ , pour $\eta = 2n_1 + 1$.

La distance qui sépare les deux taches dédoublées est inversement proportionnelle à la distance entre deux frontières d'antiphase.

Le dédoublement s'effectue suivant la direction perpendiculaire à ces frontières.

Par contre, lorsque les frontières ne sont pas rectilignes, c'est-à-dire pour des domaines de formes irrégulières, les spots sont élargis ou en forme de trainées.

Chapitre 2

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Cette étude a nécessité la construction et la mise au point d'un diffractographe à électrons lents et de ses accessoires.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description de cet appareillage.

La deuxième partie est l'exposé de la technique expérimentale utilisée pour obtenir une surface débarrassée d'impuretés et plane à l'échelle atomique. L'obtention d'une telle surface est nécessaire avant toute étude d'adsorption.

2.1 - LE DIFFRACTOGRAPHE

L'appareil que nous avons réalisé (fig. 12 et 13) est semblable à ceux utilisés depuis 1960 par GERMER et HARTMANN (5). Il permet la visualisation directe du diagramme de diffraction par post-accélération des électrons diffusés.

2.1.1 - L'optique électronique comprend deux parties (fig. 14)

- le canon à électrons,
- le système de post-accélération

Le canon à électrons doit fournir un faisceau monoénergétique et d'ouverture angulaire très faible. Nous avons utilisé une cathode à oxyde à chauffage indirect qui permet d'obtenir des densités de courant importantes. La faible température d'émission de ces cathodes donne une dispersion énergétique du faisceau très faible (inférieure à 0,5 eV).



Fig. 12 Chambre de diffraction.

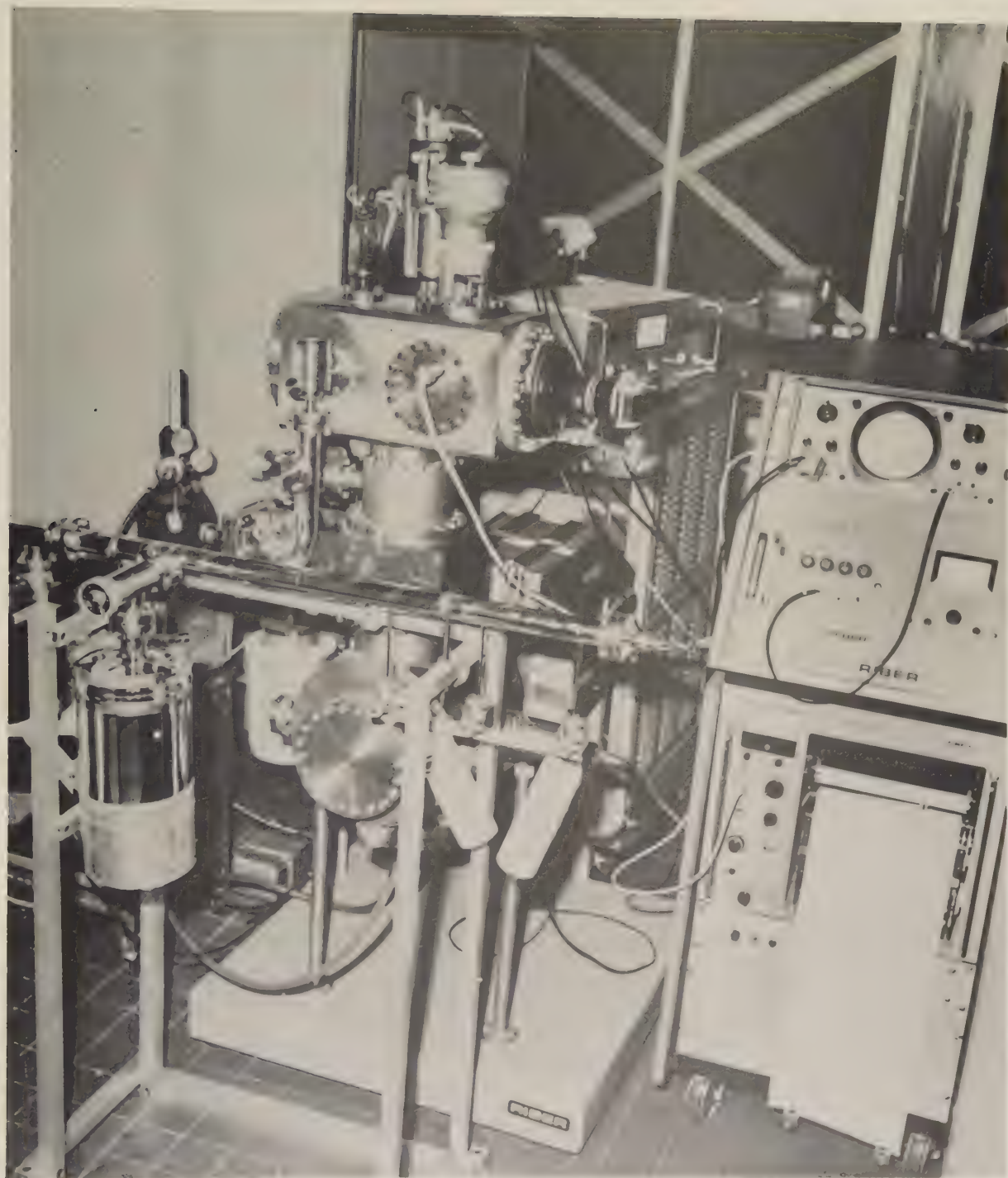


Fig. 13 Vue d'ensemble du diffractographe.

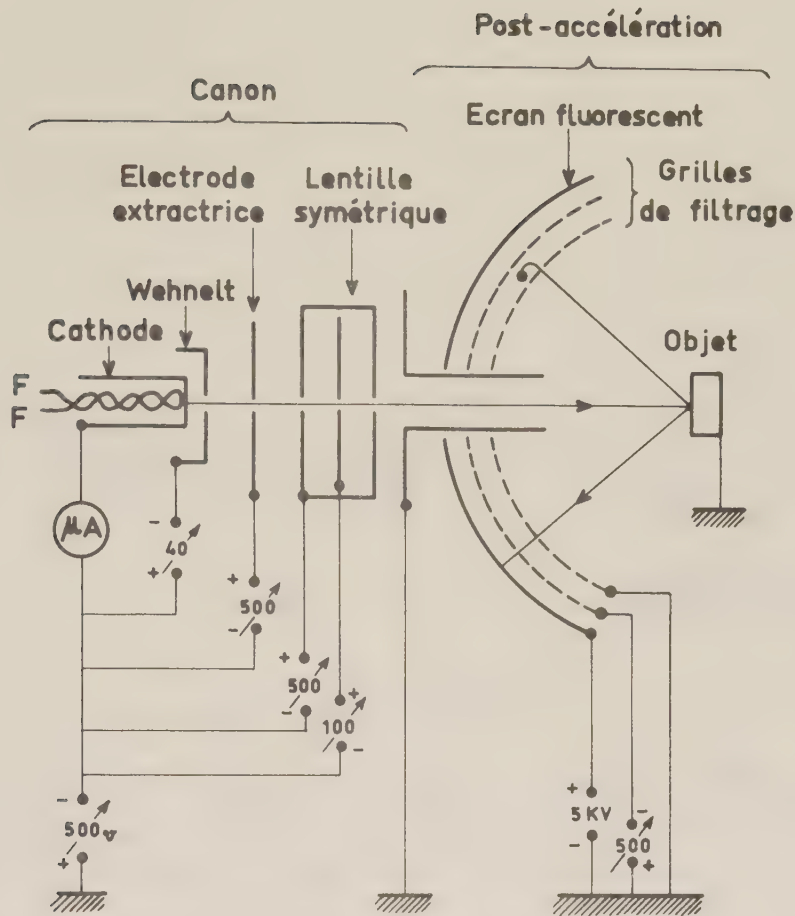


Fig. 14 Schéma de l'optique électronique.

Une lentille électrostatique focalise les électrons diffusés par l'échantillon sur l'écran fluorescent. L'étendue du faisceau au niveau de l'échantillon est de l'ordre de 1 mm^2 , ce qui correspond à une ouverture angulaire de $5 \cdot 10^{-3} \text{ rd}$. La focalisation du faisceau est réalisée dans des conditions satisfaisantes pour des énergies comprises entre 40 et 500 eV.

Le système de post-accélération (4) doit avoir deux fonctions :

1) Eliminer tous les électrons émis par la surface de l'échantillon qui n'ont pas l'énergie des électrons incidents (électrons secondaires vrais, électrons Auger, électrons inélastiques ...) fig. 15.

2) Accélérer les électrons qui n'ont pas perdu d'énergie, leur permettant ainsi d'exciter la fluorescence de l'écran.

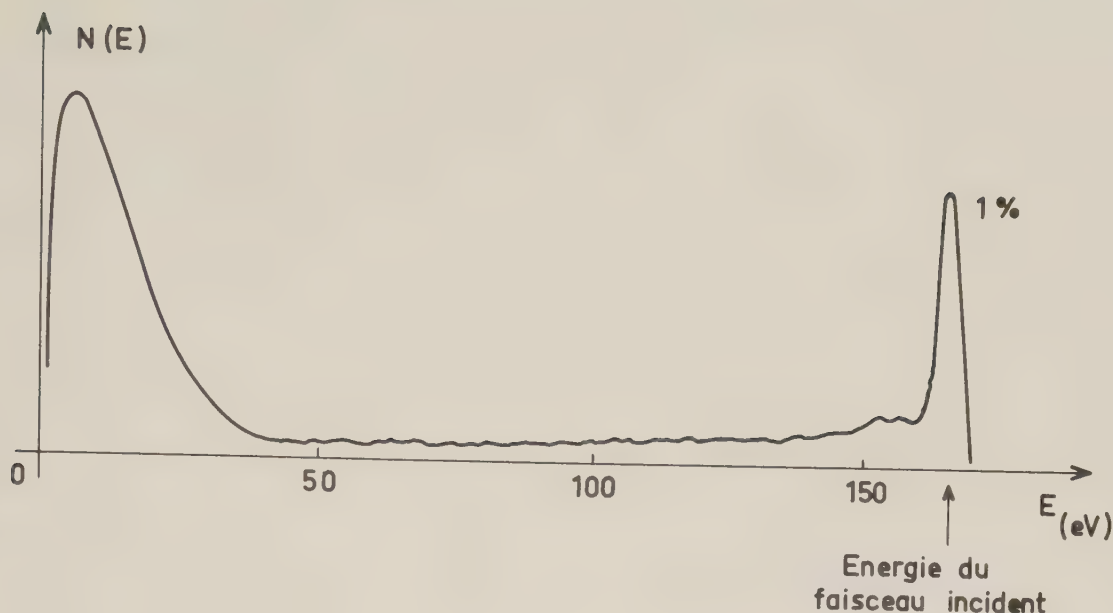


Fig. 15 Courbe d'émission

L'écran fluorescent est une calotte sphérique (ouverture 120°) au centre de laquelle est placé le cristal étudié. Deux grilles également sphériques sont formées à partir de trames planes en tungstène dont les caractéristiques sont les suivantes :

diamètre du fil $\varnothing = 20\mu$

nombre de mailles au mm : 8

transparence : 80%

La première grille (grille écran) reliée à la masse réalise un volume équipotentiel dans lequel est placé l'échantillon. Les électrons réfléchis par la surface se déplacent librement dans cet espace sans champ.

La deuxième grille (grille d'arrêt) est portée à un potentiel réglable, toujours légèrement supérieur à celui de la cathode ; de cette manière les électrons inélastiques ne peuvent atteindre l'écran fluorescent. L'écran porté à + 5 kV permet une accélération des électrons diffractés qui produiront la fluorescence aux différents points d'impact.

Les électrons de faible énergie étant très sensibles aux champs magnétique et électrique parasites, tous les éléments constituant le diffractographe sont en matériaux amagnétiques (acier inoxydable, cuivre, alumine, etc...). Un blindage en μ métal entourant le canon à électrons élimine le champ magnétique terrestre au voisinage du faisceau.

2.1.2 - L'étude de l'interaction d'un gaz avec une surface nécessite initialement une surface propre. Il faut donc placer l'échantillon dans un vide aussi poussé que possible de façon que la surface ne soit pas altérée par les gaz résiduels.

Le vide primaire (10^{-3} Torr) est réalisé au moyen de deux pompes à sorption. Lorsque la pression dans l'enceinte atteint 10^{-3} mm de mercure, la pompe ionique (400 l/s) est amorcée, le sublimateur de titane mis en fonctionnement. La vitesse de pompage de l'ensemble est alors supérieure à 1000 l/s. Après un étuvage de l'appareil à une température de 300°C pendant 48 heures et un dégazage des filaments des différents canons, on obtient une pression résiduelle de 5.10^{-10} Torr. Ce système de pompage utilisant uniquement des pompes à sorption et des pompes au titane donne un vide très propre, pratiquement exempt d'hydrocarbures (fig. 18).

2.1.3 - La chambre de diffraction en acier inoxydable est munie de six fenêtres sur lesquelles sont fixés les différents accessoires complétant le diffractographe.

Le porte-objet (fig. 16) permet deux mouvements de l'échantillon par déformation de deux soufflets :

- un mouvement de translation de long de Oz,
- un mouvement de rotation de 360° autour de ce même axe.

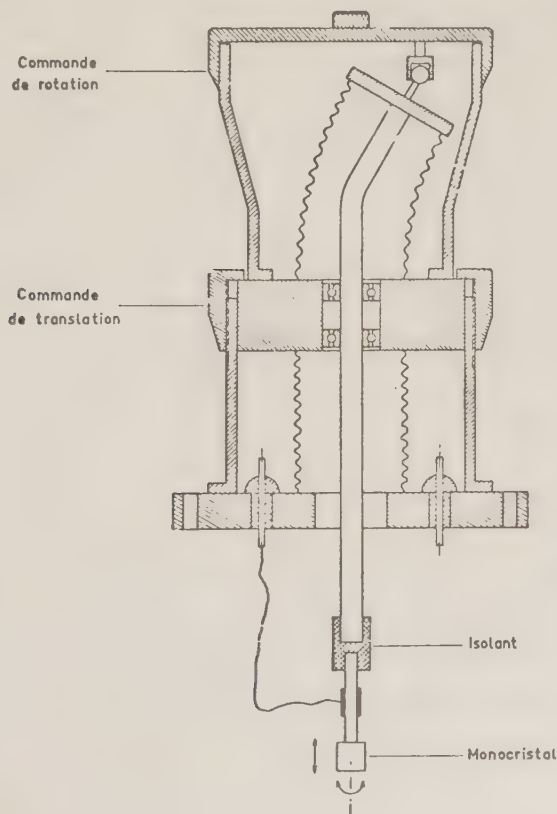


Fig. 16 Le porte-objet.

L'électrode d'une traversée électrique H.T est reliée à l'échantillon qui est lui-même isolé du porte-objet par une bague en céramique. Une fenêtre latérale reçoit le filament permettant le chauffage de l'échantillon par bombardement électronique. Ce filament polarisé négativement par rapport à l'objet est amené au voisinage de ce dernier avant chaque chauffage.

Ce système de chauffage permet d'atteindre des températures supérieures à 1000°C. Les températures supérieures à 400°C sont repérées au moyen d'un pyromètre optique.

Une deuxième fenêtre latérale reçoit le canon à bombardement ionique utilisé pour la préparation de la surface.

Il permet d'envoyer sur l'échantillon des ions dont l'énergie peut atteindre 500 eV ; la densité du courant ionique est de l'ordre de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

2.1.4 - Le système d'introduction de gaz (fig. 17) :

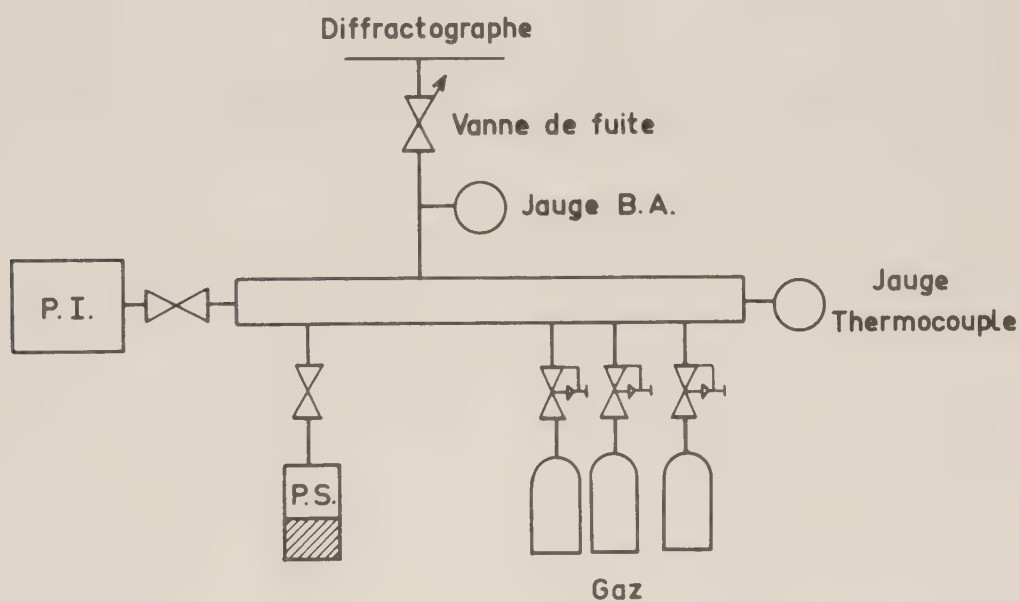


Fig. 17 Le système d'introduction des gaz.

Une rampe ultra-vide munie de son système de pompage (pompe à zéolithe, pompe ionique de 25 l/s) peut être mise en communication avec l'enceinte du diffractographe par l'intermédiaire d'une vanne à microfuite réglable. Les différentes bouteilles de gaz (argon, oxygène,...) sont reliées à la rampe ultra-vide par l'intermédiaire de vannes métalliques.

2.1.5 - L'analyse des gaz

Une analyse qualitative des différents gaz pouvant réagir avec la surface de l'échantillon est effectuée à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire. Celui-ci nous a permis de contrôler la pureté des gaz réactifs ainsi que la composition de l'atmosphère résiduelle. Deux spectres caractéristiques sont montrés sur les figures 18 et 19.

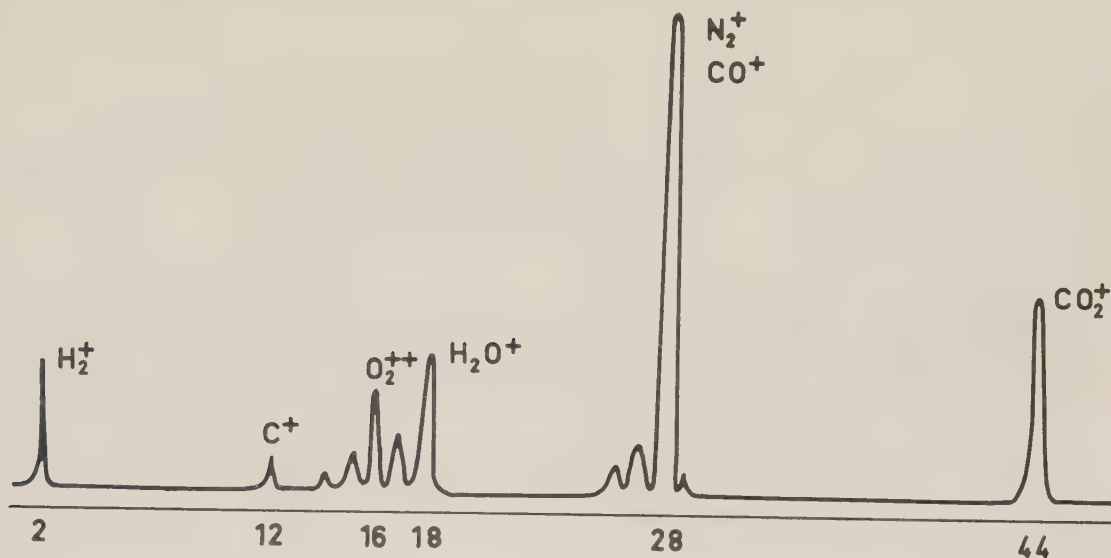


Fig. 18 Composition de l'atmosphère résiduelle - $p = 10^{-9}$ Torr.

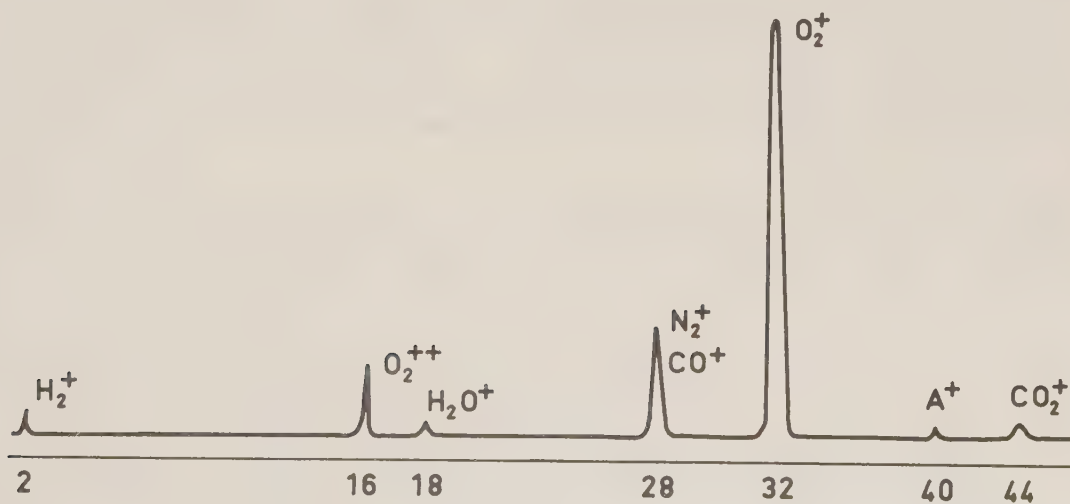


Fig. 19 Composition de l'atmosphère pendant une exposition à l'oxygène - pression totale = 4.10^{-8} Torr

2.2. - LA PREPARATION DE LA SURFACE

Une préparation soignée de la surface est capitale et celle-ci doit donner une surface qui se rapproche le plus possible du plan cristallographique désiré.

Il faut donc pouvoir éliminer tout écrouissage ainsi que la présence d'atomes étrangers. La disposition des atomes dans les trois plans les plus denses d'un cristal cubique à faces centrées est représentée sur les figures 20 a, b, c.

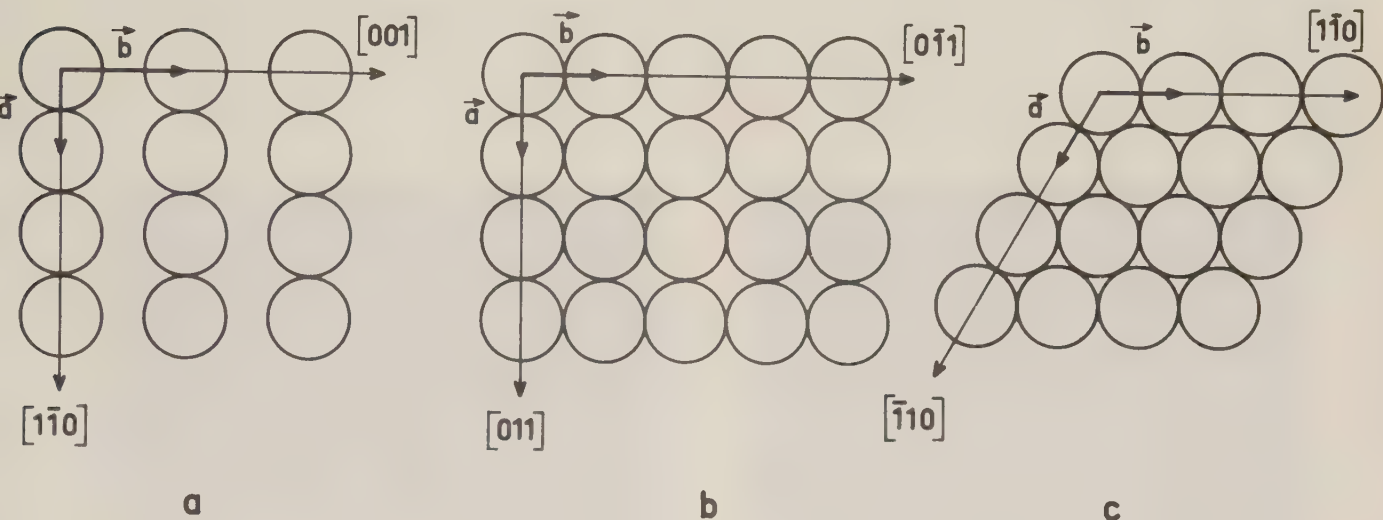


Fig. 20 Modèles en sphères dures des faces (110), (100) et (111) d'un monocristal de cuivre.

2.2.1 - Les échantillons monocristallins de cuivre de haute pureté (99,999%) que nous avons utilisés se présentent sous forme de tiges parallélépipédiques de 5 mm de section.

Nous avons vérifié l'orientation de ces échantillons par la méthode de LAUE en retour. Les directions cristallographiques des axes des trois échantillons sont $[110]$, $[100]$ et $[111]$ avec une précision de l'ordre de 1° .

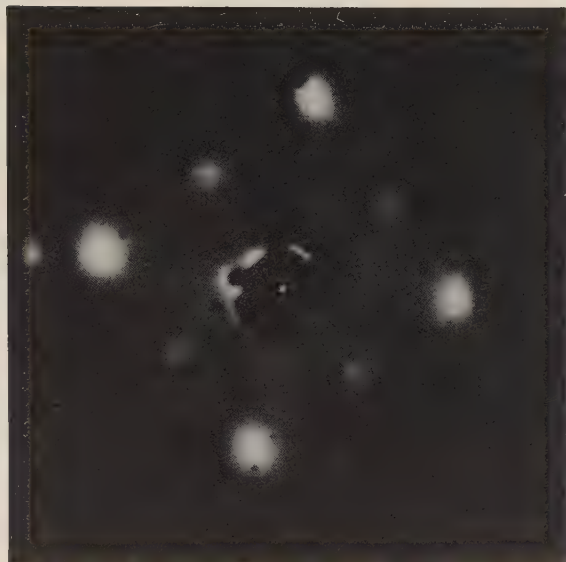
Afin de réduire les défauts introduits lors du découpage des échantillons, nous avons utilisé la technique de coupe par électro-érosion.

2.2.2. - Les échantillons ainsi découpés sont polis mécaniquement sur papiers abrasifs humides de grain de grosseur décroissante (400, 600) et de pâte au diamant. La surface plane obtenue est cependant écrouie. Pour éliminer cette couche "amorphe", on effectue un polissage électrolytique. L'électrolyte utilisé est un mélange de 100 cm^3 d'acide nitrique de densité 1,38 et de 200 cm^3 d'alcool méthylique.

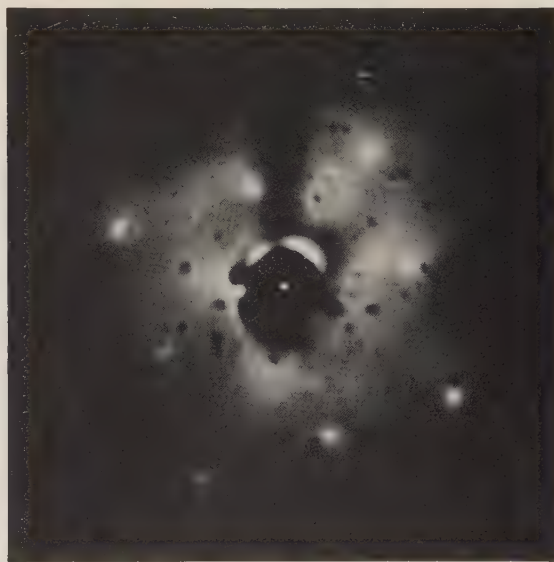
2.2.3. - Après ces traitements mécanique et chimique, l'échantillon est fixé sur le porte-objet. Afin d'éviter toute contamination par le support d'échantillon, celui-ci est également réalisé en cuivre de haute pureté.

La surface ainsi préparée, même placée dans un vide de l'ordre de 5.10^{-10} Torr est contaminée par une couche d'adsorption qui s'est formée avant l'introduction dans le diffractographe ou pendant la réalisation de l'ultra-vide.

Nous avons utilisé la méthode désormais classique qui consiste à bombarder la surface par des ions de gaz rares. Ce traitement de la surface, s'il élimine les impuretés, présente l'inconvénient de créer des défauts cristallographiques (fig. 21a). Heureusement, ces défauts peuvent être éliminés par un recuit (fig. 21b).

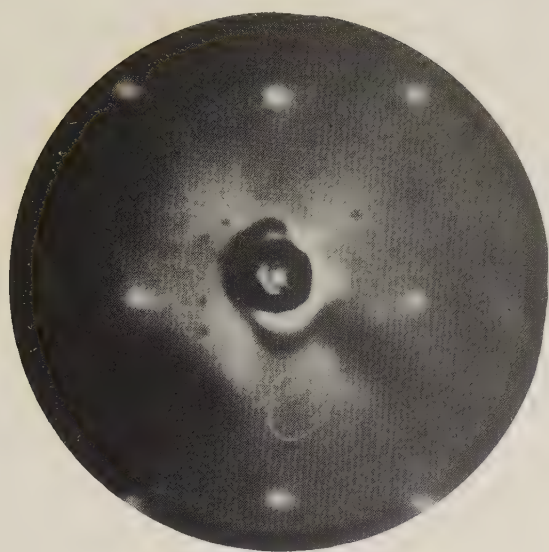


a



b

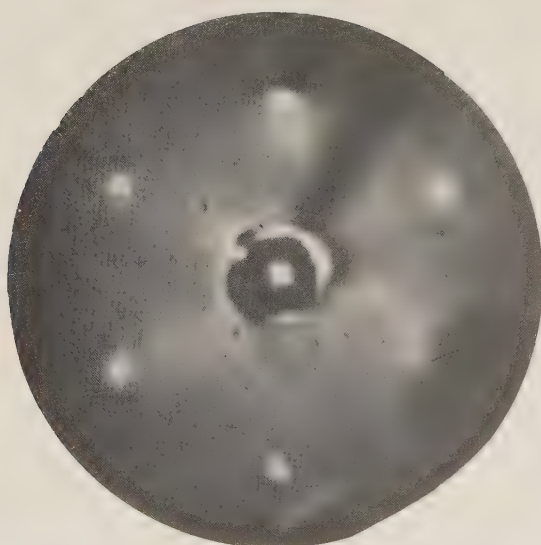
Fig. 21. a - Diagramme de diffraction obtenu après un bombardement ionique.
b - Diagramme de diffraction obtenu après un recuit.



a



b



c

Fig. 21 bis Diagrammes de diffraction des faces propres (110), (100) et (111).

(a) face (110) , $V = 80 \text{ V}$

(b) face (100) , $V = 130 \text{ V}$

(c) face (111) , $V = 113 \text{ V}$

Les caractéristiques du bombardement ionique sont les suivantes :

Pression d'argon	Energie des ions	Densité de courant	Durée
5.10^{-4} Torr	500 eV	$4 \mu\text{A.cm}^{-2}$	30 mn

Après plusieurs cycles (4 à 5) de bombardement ionique et de recuit, les diagrammes de diffraction présentent uniquement les taches données par le plan cristallographique étudié.

Le contraste de la figure de diffraction (taches fines et fond continu peu intense) est pour nous le critère de propreté de la surface (fig. 21 bis).

Chapitre 3

LES RESULTATS EXPERIMENTAUX.1 - D.E.L.

Ce chapitre est divisé en trois parties :

Dans la première partie, nous montrons le rôle joué par les contaminants tels que le soufre et le carbone et, nous donnons les conditions expérimentales permettant d'effectuer les études d'adsorption d'oxygène à partir des surfaces propres obtenues par la méthode décrite au chapitre précédent.

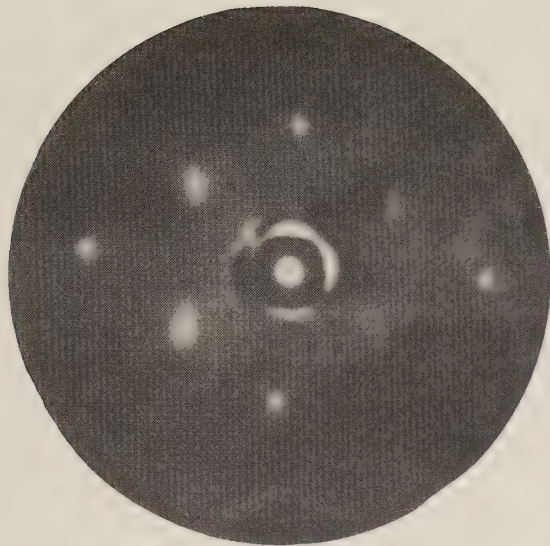
Dans la seconde partie, nous donnons les conditions d'apparition des divers états d'adsorption de l'oxygène sur différentes faces de monocristaux.

La troisième partie comporte l'interprétation des diagrammes de diffraction et, en utilisant les résultats concernant la couche d'adsorption du soufre sur le cuivre (17,18), nous proposons des modèles pour les différents états de la couche d'adsorption de l'oxygène.

3.1 - OBTENTION DE LA SURFACE PROPRE

La technique de préparation des surfaces décrite dans le paragraphe 2.2.3 permet d'obtenir des surfaces propres qui conviennent parfaitement aux études d'adsorption effectuées à des températures inférieures à 500°C. Cependant, lorsque l'échantillon est porté à une température supérieure à 500°C dans l'ultra-vide, il peut se produire une diffusion des impuretés de l'intérieur du cristal vers la surface. Plusieurs auteurs (19,20) ont montré par spectroscopie AUGER la présence de contaminants tels que le soufre et le carbone.

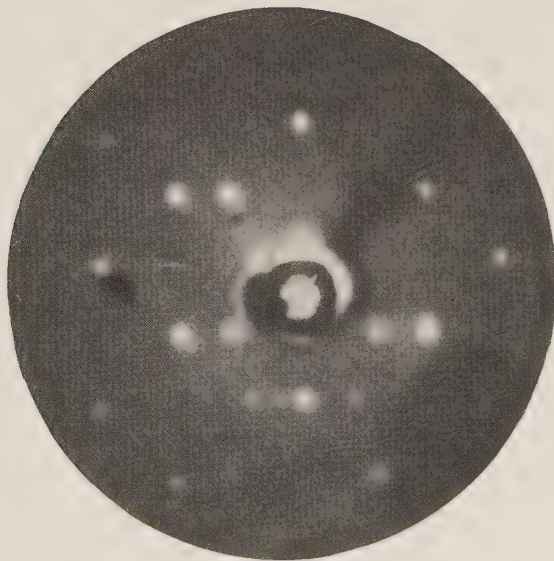
Les diagrammes de diffraction (figure 22) montrent l'évolution avec la température des structures superficielles ainsi obtenues sur une face (110). On peut attribuer ces diagrammes à une couche de soufre. En effet, ces figures de diffraction sont identiques à celles données par la couche d'adsorption du soufre sur le cuivre obtenue par DOMANGE (17). Le diagramme de diffraction représenté sur la figure 22a correspond à la première étape de l'adsorption sur la face (110), la structure I correspondant à une maille $c[2 \times 2]$.



a



b



c

Fig. 22 - Couche d'adsorption du soufre sur la face (110).

Le diagramme de diffraction (fig. 22b) résulte de la présence sous le faisceau de :

1 - domaines antiphases présentant la structure I. Le diagramme théorique correspondant a été donné dans le chapitre 1 (figure 10).

2 - domaines correspondant à la germination de la structure finale.

La troisième étape de l'adsorption du soufre sur la face (110) conduit à la formation d'un sulfure bidimensionnel adsorbé dont la maille est presque hexagonale. Le diagramme de diffraction donné par une telle structure est représenté sur la photographie 22c où apparaissent également les spots de diffraction multiple.

Pendant la préparation des surfaces, nous avons également constaté la formation de structures d'anneaux (fig. 23a,c). Elles sont données par des couches de graphite (21,22) présentant un axe de fibre [0001] normal à la face étudiée. Les diagrammes de diffraction théoriques correspondants sont représentés sur les figures 23b et d.

Dans les expériences d'adsorption de l'oxygène à des températures supérieures à 500°C, le soufre et le carbone sont généralement éliminés de la surface par oxydation. Nous devons signaler cependant que l'adsorption de l'oxygène sur l'échantillon (110) contaminé par le soufre n'a pas été possible à des températures supérieures à 500°C.

3.2. - CONDITIONS DE FORMATION DE LA COUCHE D'ADSORPTION

De nombreuses expériences d'adsorption de l'oxygène ont été réalisées sur les faces (110), (100) et (111), ces faces provenant soit d'un même cristal, soit de cristaux différents. Toutes ces expériences ont montré la même évolution du processus d'adsorption que nous allons décrire.

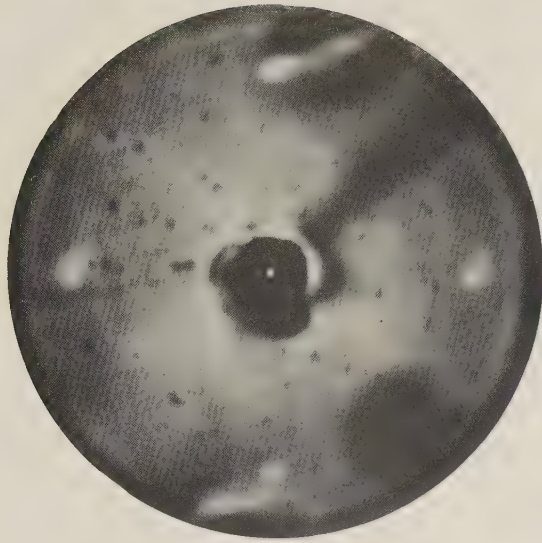
3.2.1 - Faces (110) et (100) :

L'évolution de l'adsorption sur ces deux faces est analogue et nous pouvons distinguer trois étapes dans la formation de la couche d'adsorption :

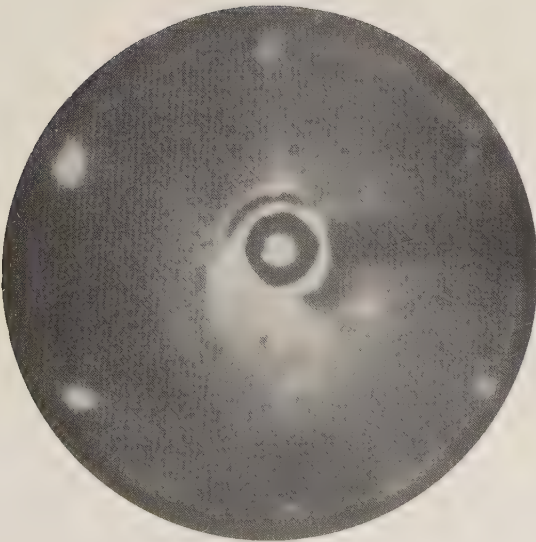
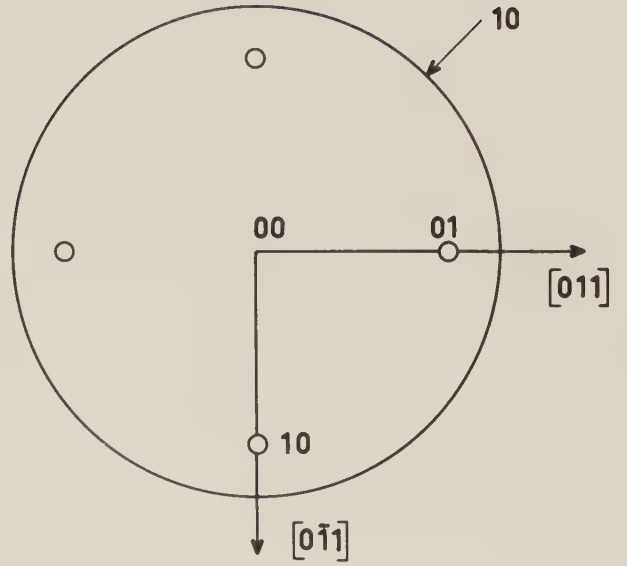
Première étape :

Dans cette première étape, à la température ambiante et sous une pression de l'ordre de 10^{-8} Torr, il apparaît après quelques minutes d'exposition des taches supplémentaires indiquant une adsorption ordonnée. La face (100) semble cependant moins réactive et la pression d'oxygène et la durée d'exposition sont plus élevées.

Le comportement thermique de ces premières structures est comparable. Ces structures, stables dans l'ultra-vide à la température ambiante disparaissent progressivement si on élève la température à 400°C. Si l'on expose à nouveau la surface à l'oxygène, les structures se reforment. Celles-ci peuvent être détruites par un nouveau chauffage. Ces résultats peuvent être interprétés par diffusion de l'oxygène dans le réseau du cuivre. Dans le cas de la face (110), nous avons constaté que la stabilité



a



c

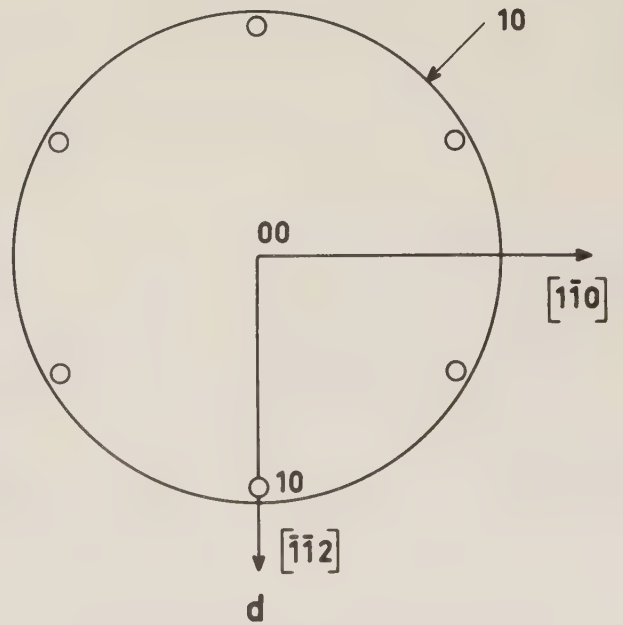


Fig. 23 Couche de graphite. Axe de fibre $[0001]$

thermique de la structure initiale est fonction de la concentration en oxygène dans le cristal. En effet, des échantillons saturés en oxygène présentent des structures stables jusqu'à des températures de 700°C. Ces résultats de diffusion de l'oxygène sont identiques à ceux obtenus par MAY et GERMER (23) sur le nickel.

Deuxième étape :

Si l'on poursuit l'exposition à l'oxygène, il apparaît des taches supplémentaires dans les diagrammes de diffraction. Ces nouvelles structures mal cristallisées à la température ambiante sont très sensibles à un traitement thermique.

L'organisation de la couche d'adsorption correspondant à ces structures est favorisée par un chauffage de l'échantillon à 400°C dans l'oxygène.

Troisième étape :

L'évolution de la réaction sur ces deux faces est semblable. Pour observer une modification de la couche d'adsorption, il est nécessaire de porter l'échantillon à une température de 700°C, sous une pression d'oxygène de 10^{-4} Torr. Après vingt minutes d'exposition, il apparaît les premières traces de la structure finale. Après plusieurs cycles de chauffage dans l'oxygène, tous les spots correspondant à la diffraction par une structure hexagonale sont présents dans le diagramme.

Cette structure hexagonale, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, se forme également sur la face (111).

La stabilité thermique de cette structure est très grande, un chauffage sous vide à une température de 700 à 800°C ne produit pas de modification de la surface.

3.2.2. - Face (111) :

Le comportement initial de cette face est très différent de celui des faces (110) et (100).

A la température ambiante il n'a pas été possible d'obtenir une adsorption ordonnée sur cette face. Après plusieurs cycles de chauffage dans l'oxygène, on obtient la structure hexagonale.

La figure 24 représente les diagrammes de diffraction donnés par cet arrangement. On peut observer sur la figure 24b les six satellites entourant la réflexion "00" ; ces spots de diffraction multiple apparaissent uniquement au voisinage des réflexions données par le substrat. La présence de ces satellites dans le diagramme de diffraction obtenu à une faible énergie (54 eV) nous permet d'affirmer que la structure hexagonale est bidimensionnelle.

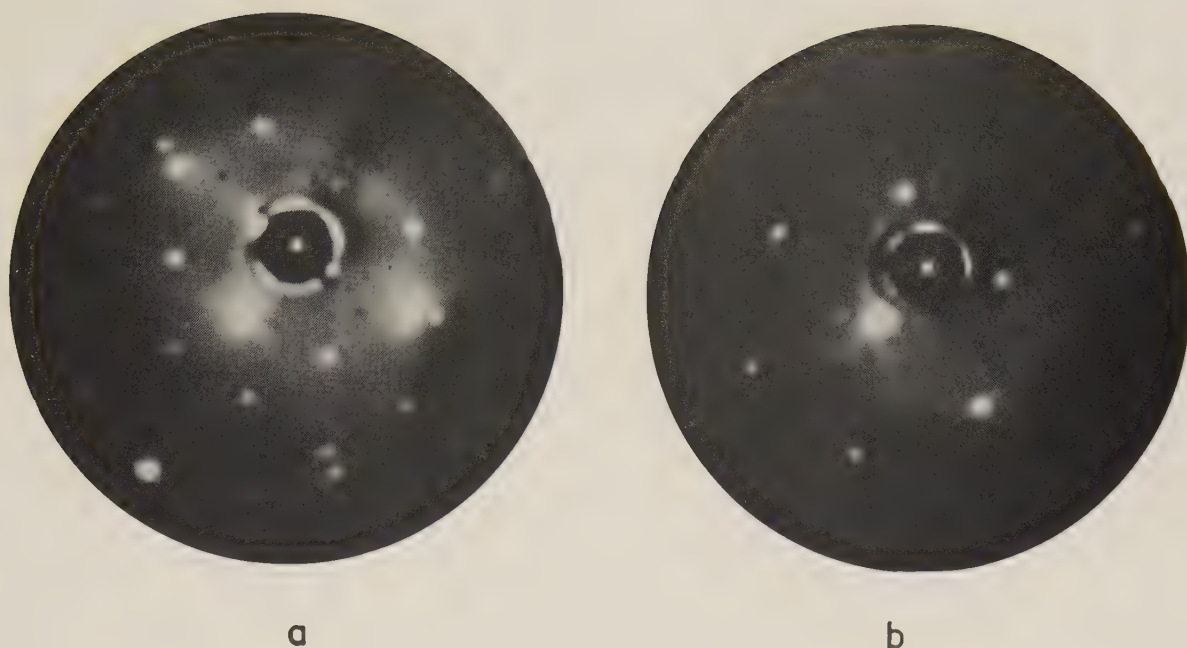


Fig. 24 Face (111) - Structure hexagonale

a - Diagramme de diffraction à 117 eV

b - Diagramme de diffraction à 54 eV

3.2.3. - Réactivité comparée des faces (110), (100) et (111) :

Si l'on compare les conditions de formation des structures obtenues à la température ambiante sur les faces denses, on peut constater que la structure $[2 \times 1]$ se forme rapidement sur la face (110), la structure $c[2 \times 2]$ obtenue sur la face (100) nécessite une exposition à l'oxygène plus importante. La réactivité des surfaces semble diminuer du plan (110) au plan (111) en passant par le plan (100). On peut observer une grande similitude avec les résultats obtenus par DELCHAR (24) concernant la variation du travail de sortie avec l'exposition à l'oxygène. La figure 25 représente les variations du travail de sortie en fonction du nombre de molécules d'oxygène rencontrant la surface. Sur cette figure, on peut constater que la variation du

travail de sortie est très grande pour la face (110) et diminue avec les plans (100) et (111).

On peut remarquer également que la pente à l'origine est très élevée pour (110) et que lorsque $3 \cdot 10^{16}$ molécules ont rencontré l'unité de surface, le travail de sortie a subi une très forte variation.

Si l'on admet que le moment dipolaire de l'atome adsorbé est le même pour chaque plan, le coefficient de fixation de l'oxygène est alors très grand sur (110), diminue pour (100) et est très faible pour (111).

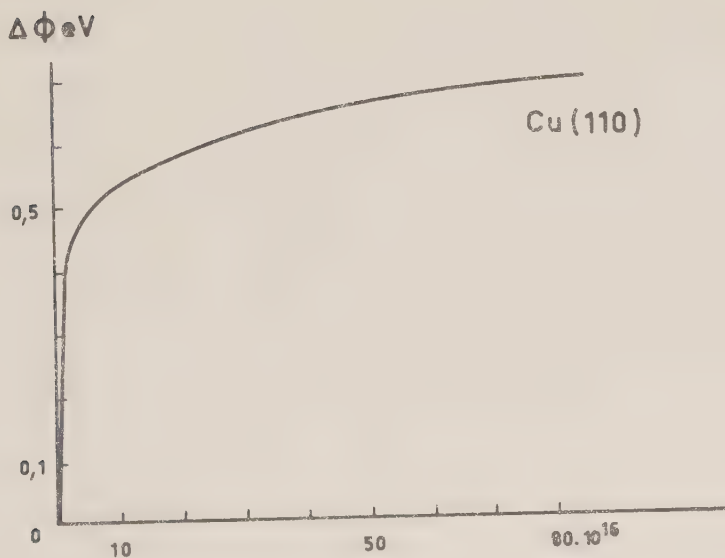
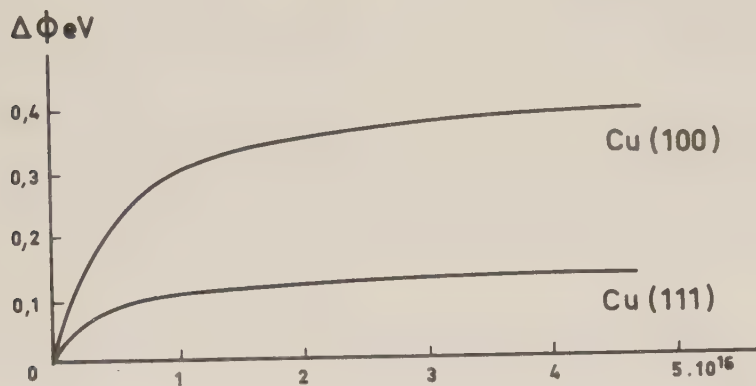


Fig. 25 Variation du travail de sortie avec l'exposition à l'oxygène.

Cette variation de la réactivité semble également normale si l'on considère la topographie des différentes faces. Selon SMOLUCHOVSKY (25), les modèles de sphères ne conviennent pas pour représenter les atomes au voisinage de la surface. En fait, les surfaces sont certainement moins perturbées, les sites de coordinence moins marqués et en particulier pour le plan le plus dense les sites ternaires n'apparaîtraient pratiquement plus. Ceci expliquerait l'absence de structure ordonnée à la température ambiante sur cette face. Les atomes d'oxygène adsorbés sur le plan (111) présenteraient une très grande mobilité, ce qui, avec l'absence de sites privilégiés d'adsorption excluerait l'existence de liaisons fortes entre atomes d'oxygène et substrat-oxygène.

La structure d'adsorption sur la face (111) dans l'étape initiale serait dans un état fondu. Seul le composé final correspondant à un fort taux de recouvrement serait cristallisé en raison des liaisons fortes que présente ce composé.

3.3. - INTERPRETATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION

3.3.1. - Structures Cu(110)[2 x 1] 0 et Cu(100)c[2 x 2] 0 :

Les taches de diffraction qui correspondent à ces structures sont au début de leur apparition, très floues et mal définies sur un fond continu assez faible. La planche 1 représente l'évolution du diagramme de diffraction concernant l'apparition de la structure [2 x 1] .

D'après ce que nous avons dit dans le paragraphe 1.4.2, ces structures seraient donc constituées d'atomes dispersés sur la surface et non d'îlots.

Dans ces deux structures, les atomes d'oxygène peuvent être localisés sur les sites de coordinence maximale formés par l'arrangement superficiel des atomes de cuivre. Les atomes d'oxygène se placent dans les sites compatibles avec une distance minimale d'approche de 3,61 Å. Si l'on compare cette distance avec la dimension de l'ion O^{2-} ou avec le diamètre de l'atome d'oxygène ($O^{2-} = 2,80 \text{ Å}$), on peut admettre que dans ces structures l'oxygène est adsorbé à l'état d'ions O^{2-} . Ceci explique la mauvaise cristallisation de ces structures d'oxygène au début de leur formation. Les figures 26 représentent les diagrammes de diffraction et les modèles qui correspondent respectivement aux structures [2 x 1] et c[2 x 2].

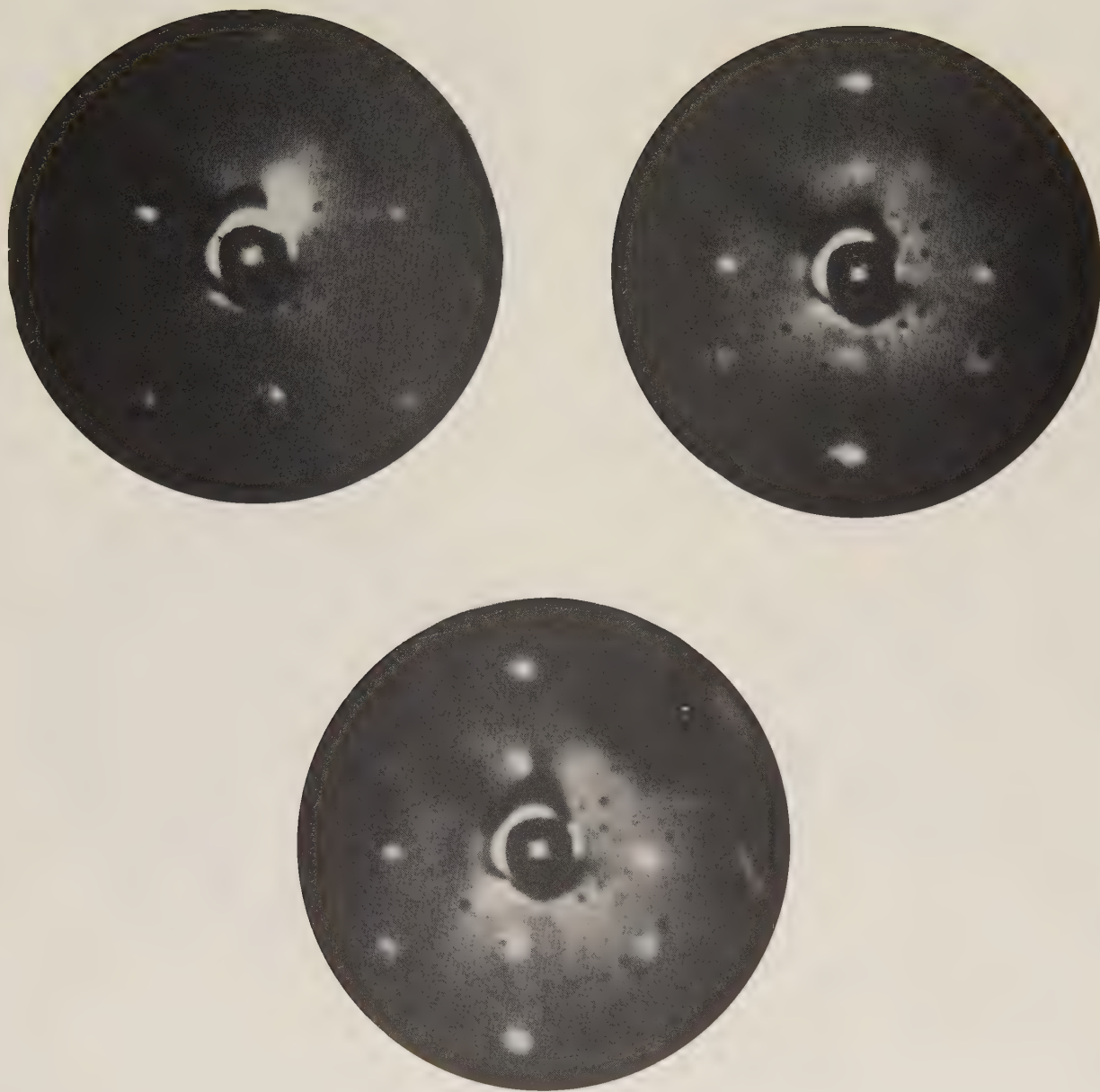


Planche 1 - Evolution du diagramme de diffraction de la structure $\text{Cu}(110)[2 \times 1]0$.

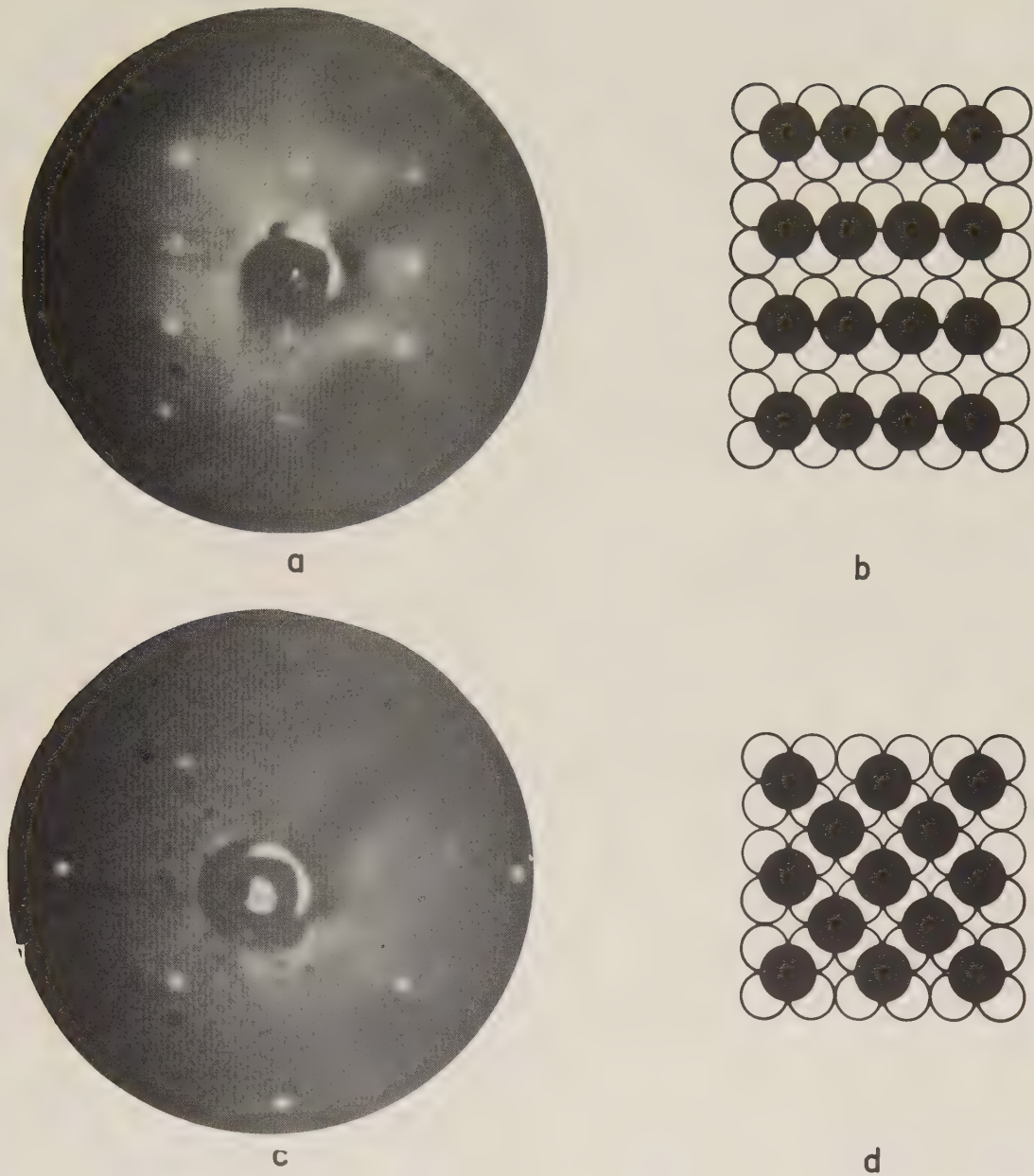


Fig. 26 a - Structure $\text{Cu}(110)[2 \times 1]\text{O}$. Diagramme à 99 V.
b - Modèle de la structure $\text{Cu}(110)[2 \times 1]\text{O}$
c - Structure $\text{Cu}(100)c[2 \times 2]\text{O}$. Diagramme à 62 V.
d - Modèle de la structure $\text{Cu}(100)c[2 \times 2]\text{O}$

Sur les figures b et d, les atomes d'oxygène sont représentés en sombre.

3.3.2. - Structures Cu(110)c[6 x 2]0 et Cu(100)[2 x 4]45°0 :

La position et la symétrie des taches de diffraction dans les diagrammes représentés sur les figures 27a,c conduisent aux mailles de surface représentées sur les figures 27 b, d ; par suite de la symétrie de la face (100), il existe deux orientations de la maille [2 x 4]45°.

Si nous voulons proposer des modèles pour les structures c[6 x 2] et [2 x 4]45°, il est nécessaire de connaître le nombre d'atomes d'oxygène contenus dans ces différentes mailles.

Dans le cas de la structure c[6 x 2], nous avons procédé par analogie avec les résultats concernant la couche d'adsorption du soufre sur la face (110) du cuivre. Nous avons été ainsi amené à placer 10 atomes d'oxygène dans la maille de coïncidence.

Pour les autres structures, nous avons obtenu le nombre d'atomes dans les mailles correspondantes en supposant simplement que le taux de recouvrement allait croissant des structures [2 x 1] et c[2 x 2] à la structure finale. Dans cette structure, le nombre d'atomes d'oxygène doit être inférieur à celui d'un arrangement hexagonal compact d'ions oxygène de diamètre 2,80 Å.

C'est ainsi, que nous avons pu conclure à la présence de trois atomes d'oxygène dans la structure hexagonale ainsi que dans la maille de coïncidence [2 x 4]45°.

Les tableaux 1 et 2 résument ces résultats.

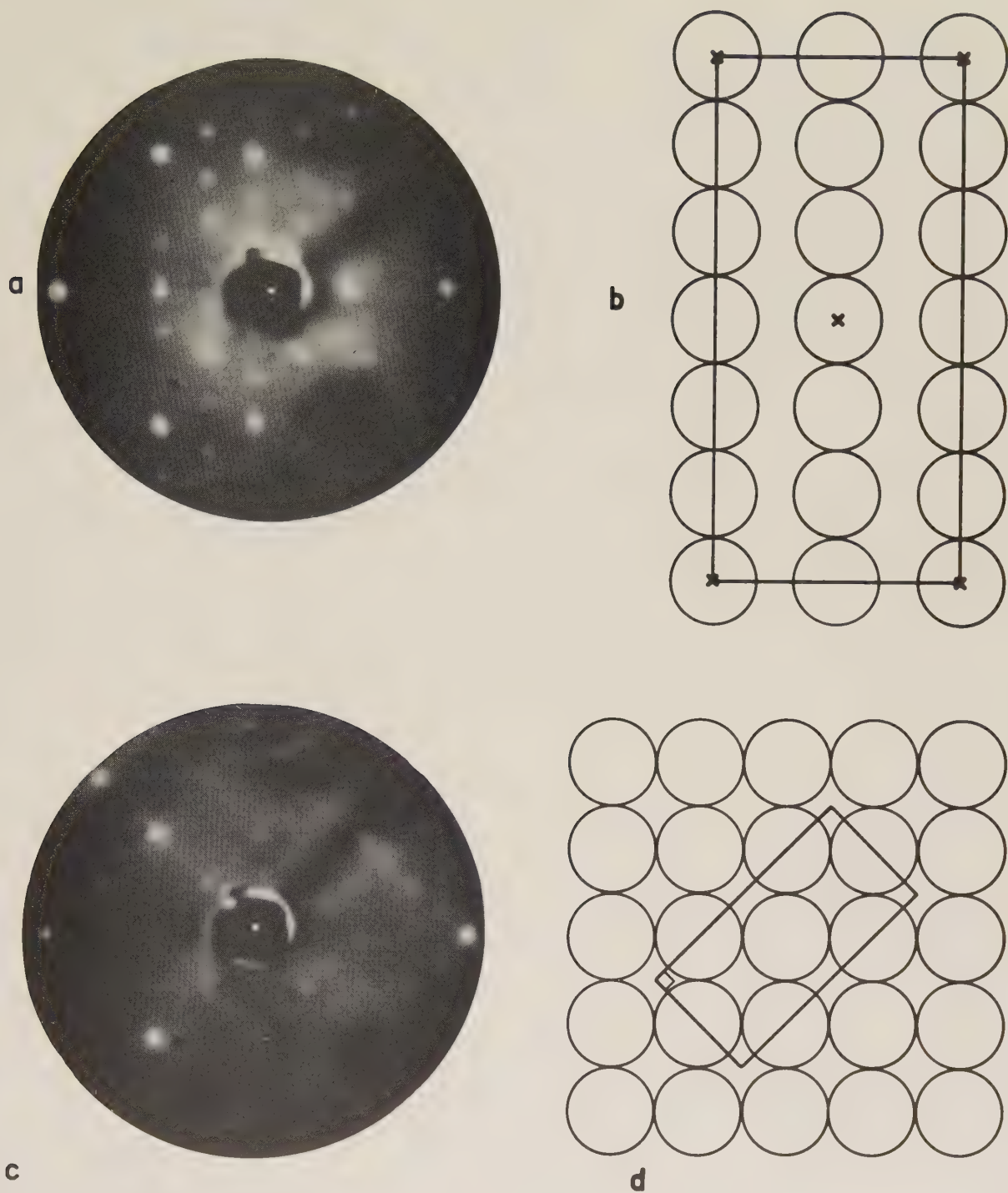


Fig. 27 a - Diagramme de diffraction de la structure $c [6 \times 2]$, (118 V)
b - Maille de surface correspondant au diagramme a
c - Diagramme de diffraction de la structure $[2 \times 4] 45^\circ$, (202 V)
d - Maille de surface correspondant au diagramme c.

Face (110)

Tableau 1

Structure	$[2 \times 1]$	$c[6 \times 2]$	Structure finale.	Arrangement hexagonal compact
Surface de la maille ($\text{\AA}^2$)	18,5	111	22,6	6,8
Atome/ $\text{\AA}^2$	0,054	0,09	0,13	0,147
Nombre d'atomes	1	10	3	1

Face (100)

Tableau 2

Structure	$c[2 \times 2]$	$[2 \times 4] 45^\circ$	Structure finale.	Arrangement hexagonal compact
Surface de la maille ($\text{\AA}^2$)	26	26	22,6	6,8
Atome/ $\text{\AA}^2$	0,077	0,115	0,13	0,147
Nombre d'atomes	2	3	3	1

Modèle de la structure Cu(110)c[6 x 2]0 :

Dans cette structure les ions oxygène sont placés dans les sillons de la surface dont la direction est $[\bar{1}10]$, la distance latérale dans la direction $[001]$ reste imposée par le substrat.

La maille c[6 x 2] peut être envisagée comme une maille de coïncidence entre le composé superficiel et le réseau du substrat.

La maille de coïncidence contient 10 atomes d'oxygène dont 2 seulement sont sur des sites de coordinence maximale de la surface.

Le composé superficiel a une maille rectangle centrée dont les vecteurs de base sont donnés par la relation matricielle :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{b}_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{6}{5} & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}$$

Le modèle de la structure c[6 x 2] est représenté sur la figure 28.

Le diagramme de diffraction théorique que donnerait la superposition du composé superficiel et du substrat est donné sur la figure 29.

Dans l'indexation à 2 indices nous avons considéré la maille de coïncidence c[6 x 2].

Dans l'indexation à 4 indices, les deux premiers correspondent à un vecteur du réseau réciproque du cuivre et les deux autres à un vecteur du réseau réciproque du composé superficiel.

Modèle de la structure Cu(100)[2 x 4]45°0 :

On peut également interpréter cette structure comme le résultat de la superposition d'un composé superficiel de maille oblique et du substrat.

Dans la maille de coïncidence rectangle, un atome d'oxygène sur trois est sur un site de coordinence maximale de la surface.

Le modèle de la structure [2 x 4]45° est représenté sur la figure 30. Les vecteurs de translation du composé superficiel sont donnés par la relation :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{b}_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{4}{3} & 0 \\ \frac{1}{3} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}$$

Le diagramme de diffraction théorique que donnerait cette superposition est représenté sur les figures 31a et b.

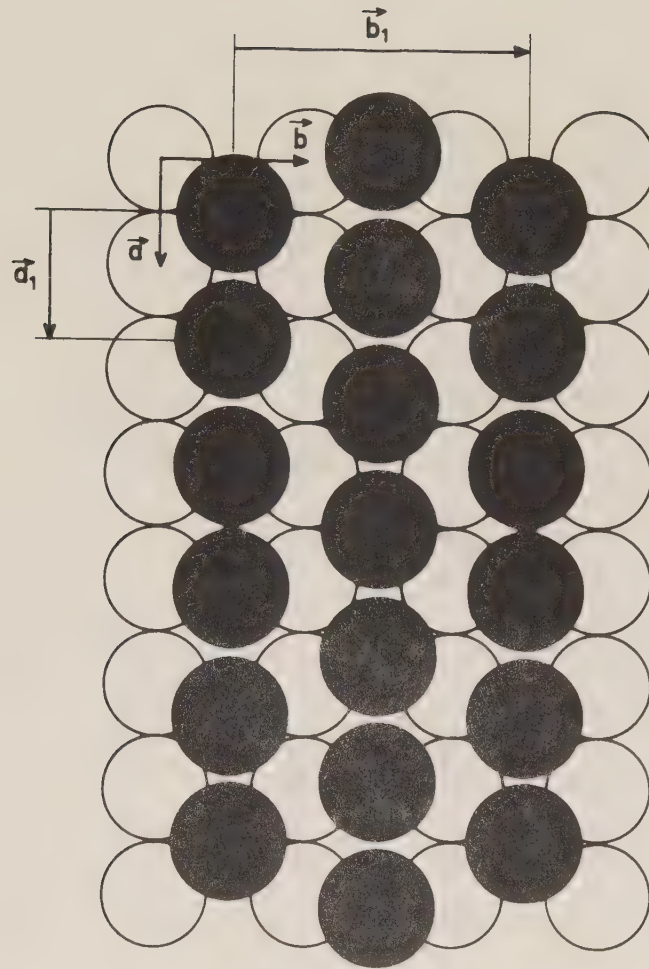


Fig. 28 Modèle de la structure $\text{Cu}(110)c[6 \times 2]0$.

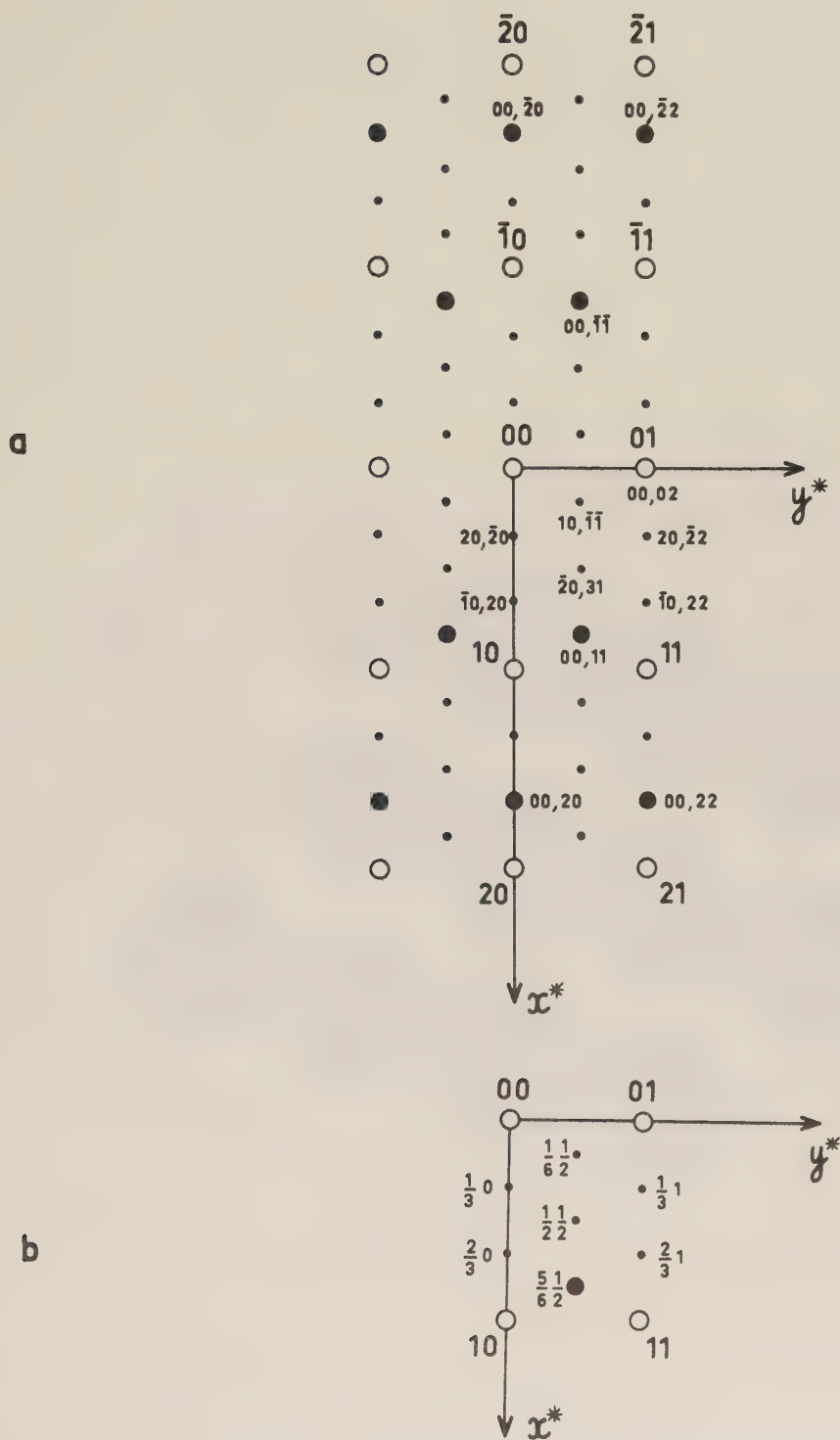


Fig. 29 Diagramme de diffraction théorique de la structure $c[6 \times 2]$.

a - Indexation à 4 indices

b - Indexation à 2 indices

- Spots du substrat
- Spots du composé superficiel
- Double diffraction

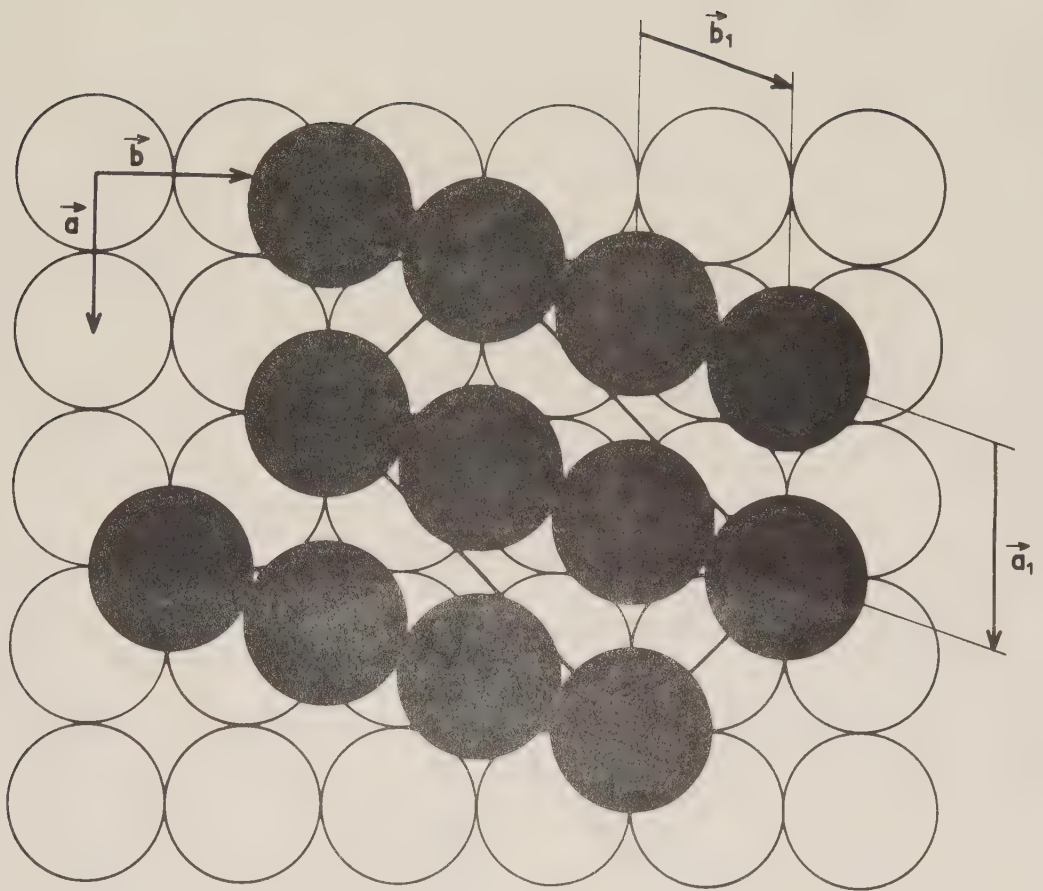


Fig. 30 Modèle de la structure Cu(100) [2 x 4] 45°.

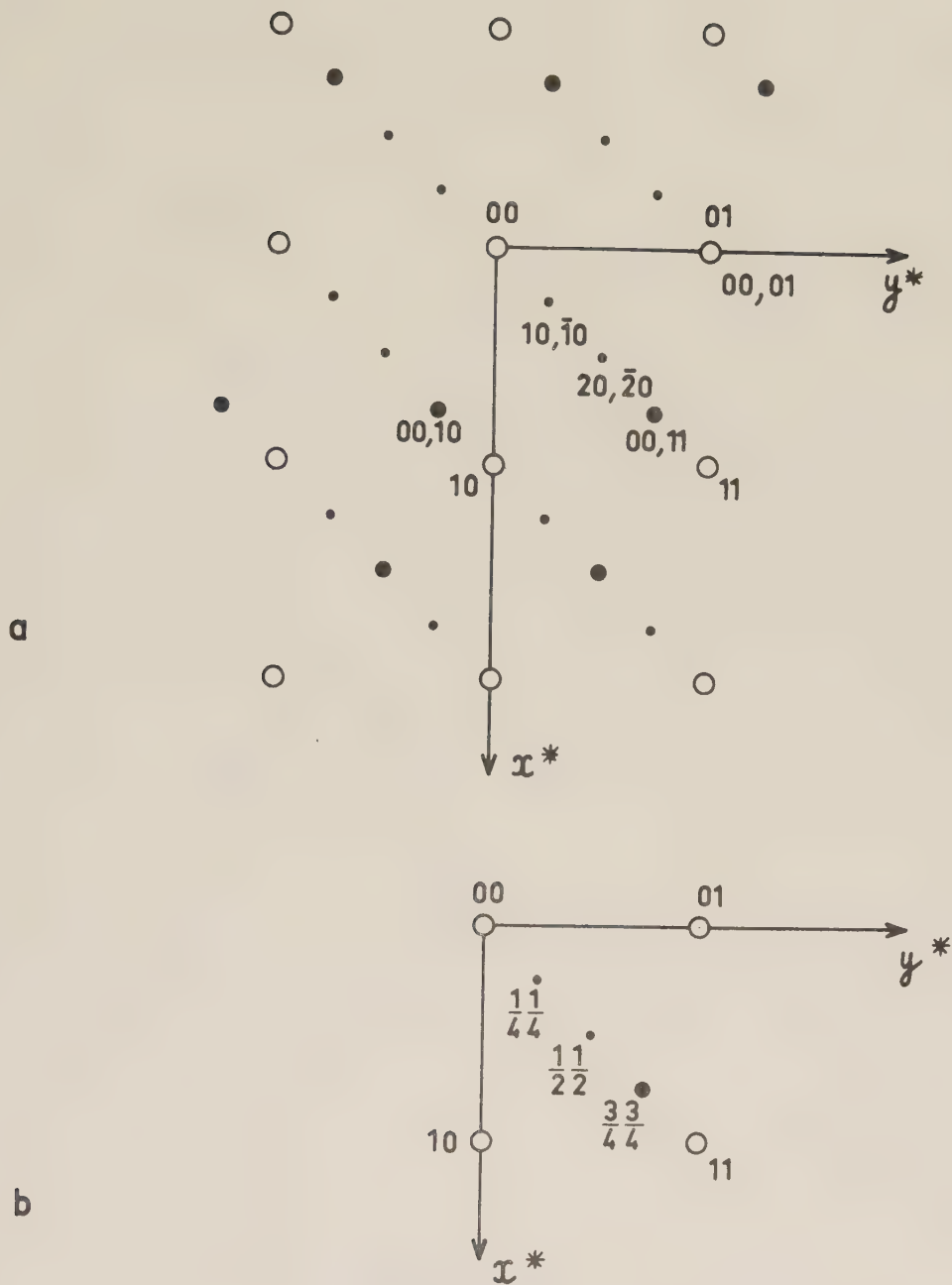


Fig. 31 Diagramme de diffraction théorique

a - Notation à 4 indices

b - Notation à 2 indices

- Spots du cuivre
- Spots de la structure superficielle
- Double diffraction

c

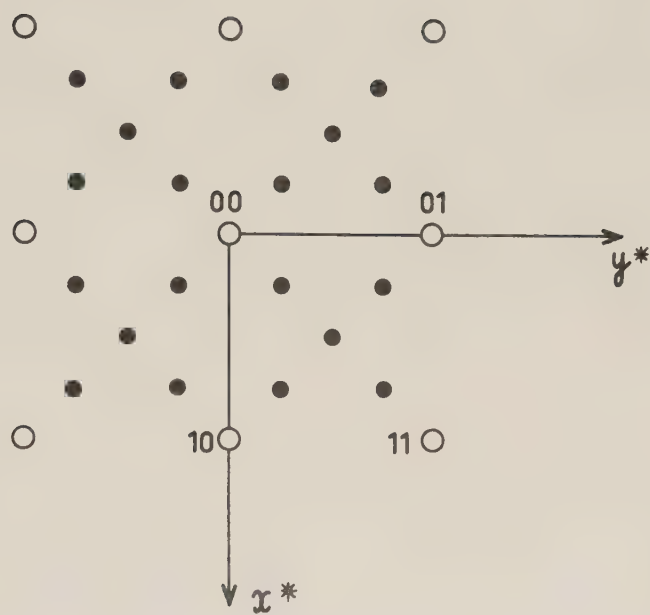


Fig. 31 Diagramme de diffraction théorique

c - Deux orientations de la maille de coïncidence.

Par suite de la symétrie de la face (100), il existe deux orientations possibles pour la maille de coïncidence. Le diagramme de diffraction théorique que donnent les ilots présentant ces deux orientations, est représenté sur la figure 31c.

Remarque concernant la présence d'atomes de cuivre dans les structures $c[6 \times 2]$ et $[2 \times 4]_{45^\circ}$:

Dans ces structures les atomes d'oxygène ne sont plus tous en site, la maille du composé superficiel n'est pas imposée par le substrat. D'autre part, si l'on compare la distance minimale entre les ions oxygène, on constate que dans les structures $c[6 \times 2]$ et $[2 \times 4]_{45^\circ}$, ces distances sont très inférieures à celles observées dans l'état initial (tableau 3).

Tableau 3

Distances minimales oxygène-oxygène			
$[2 \times 1]$	$c[6 \times 2]$	$c[2 \times 2]$	$[2 \times 4]_{45^\circ}$
3,61	3,1	3,61	2,7

Pour ces raisons, nous pouvons admettre la présence d'atomes de cuivre dans la couche d'adsorption. Ces atomes en insertion dans le réseau des atomes d'oxygène assurent ainsi les liaisons latérales entre oxygène.

Ne connaissant pas le nombre d'atomes de cuivre présents dans la couche d'adsorption, nous pouvons admettre pour ces atomes le même arrangement que pour les atomes d'oxygène. Dans le cas de la structure $c[6 \times 2]$ les atomes de cuivre du composé superficiel ont été placés dans les interstices du réseau des atomes d'oxygène. Le modèle correspondant est représenté sur la figure 32.

Dans la structure $[2 \times 4]_{45^\circ}$, les chaînes d'ions oxygène de direction $[12]$ peuvent être expliquées par la présence d'atomes de cuivre qui assurent les liaisons latérales O-Cu-O. Le modèle de la structure $[2 \times 4]_{45^\circ}$ est représenté sur la figure 33.

3.3.3.-La structure hexagonale

La troisième étape du processus d'adsorption est la germination d'un véritable composé bidimensionnel adsorbé. En effet, sur les trois faces denses du cuivre apparaît cette même structure. Ce composé n'étant pas déformé par les contraintes épitaxiales doit être nécessairement formé d'atomes d'oxygène et d'atomes de cuivre assurant une très grande cohésion de la couche d'adsorption. La disposition des taches de diffraction dans les diagrammes représentés sur les figures 24 et 34 permet de déterminer les mailles de surface représentées sur la figure 35.

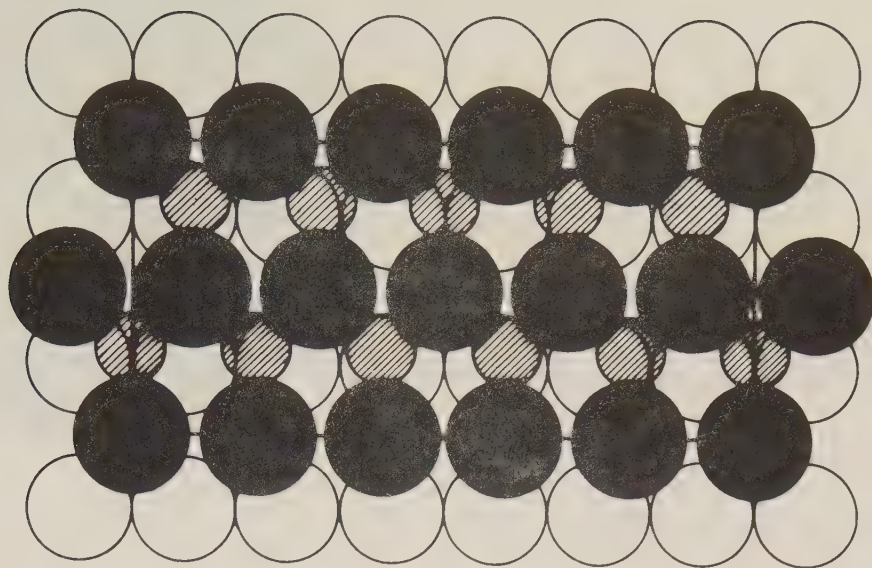


Fig. 32 Modèle de la structure Cu(110) $c[6 \times 2]0$.

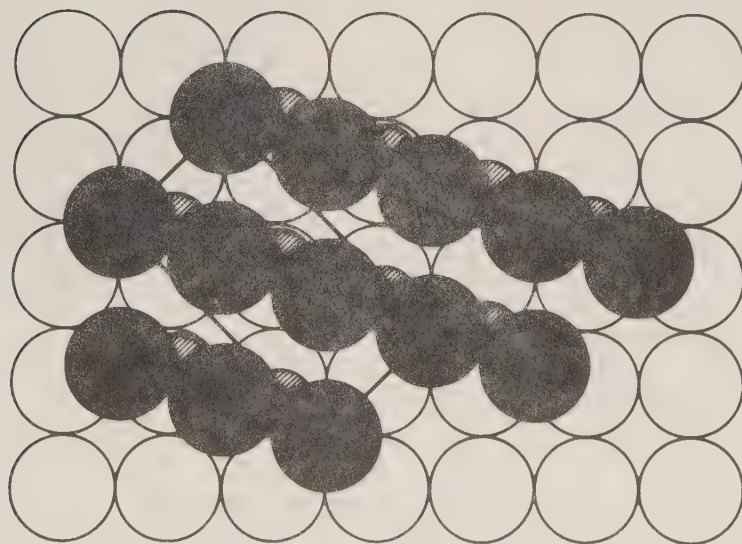


Fig. 33 Modèle de la structure Cu(100) $[2 \times 4]45^\circ$.

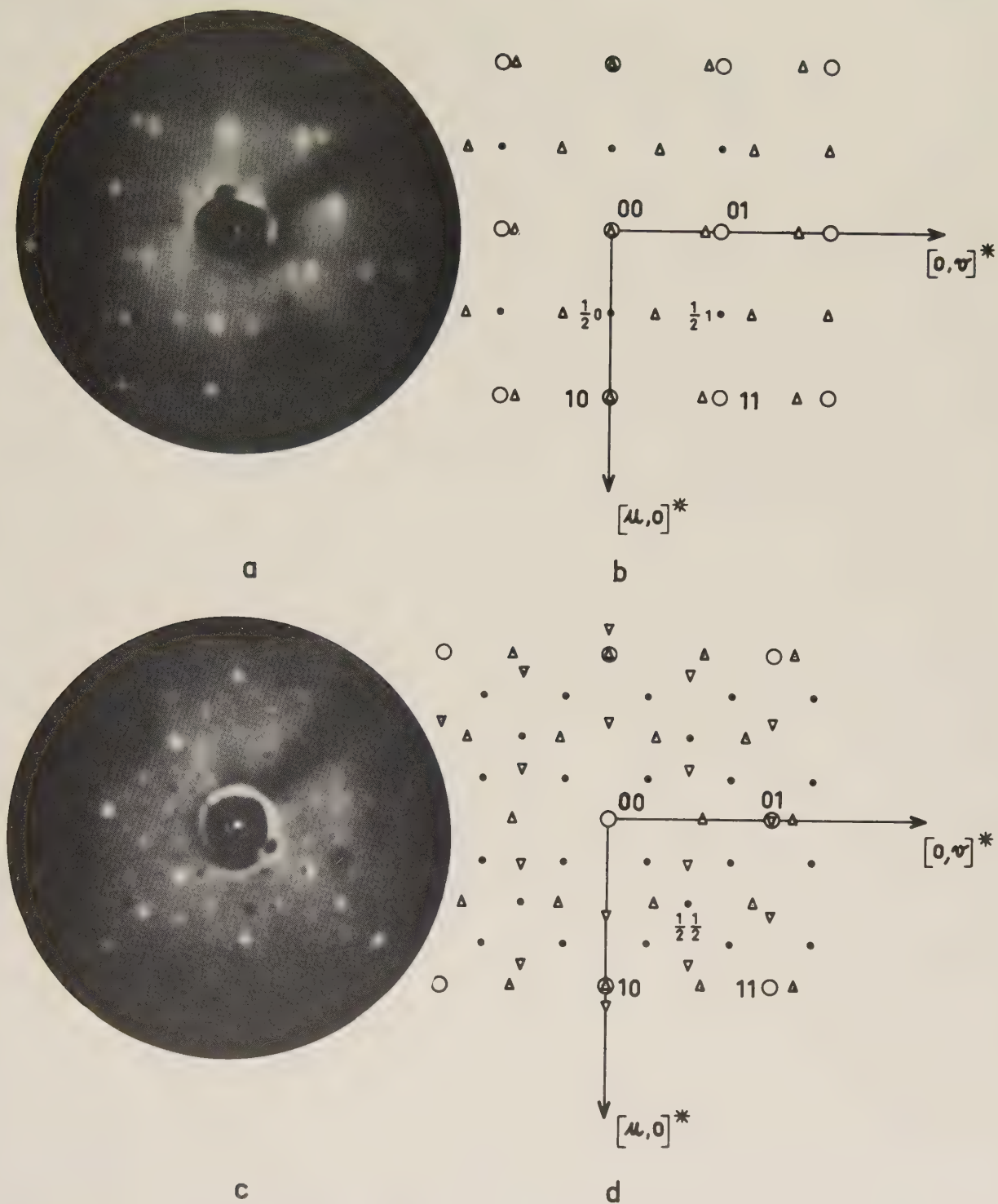


Fig. 34 Diagrammes de diffraction de la structure hexagonale.

Face (110) - a - Expérimental . b - Théorique

Face (100) - c - Expérimental . d - Théorique

○ Spots du cuivre

Δ, ∇, Spots de la structure hexagonale

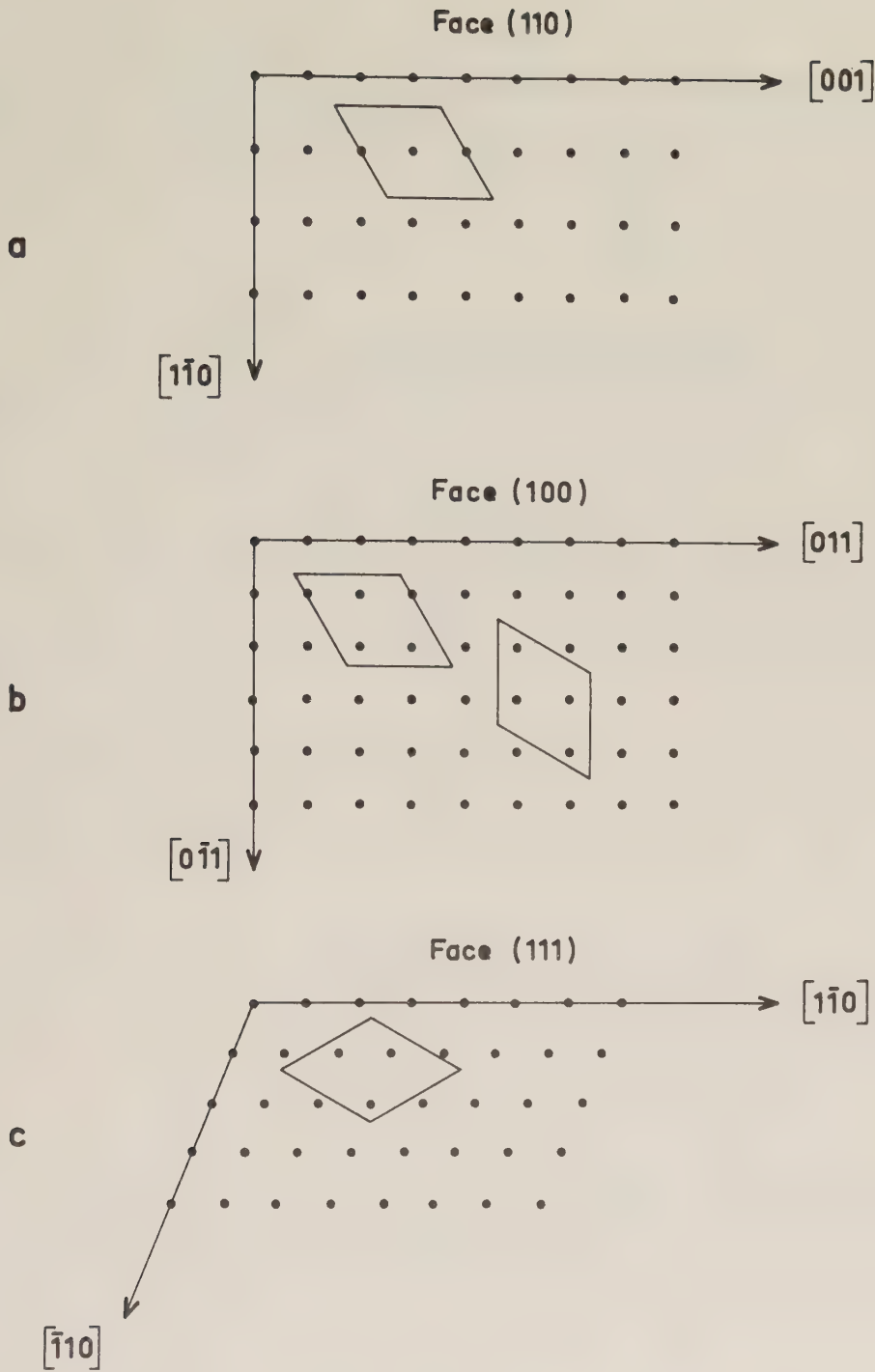


Fig. 35 Les orientations de la maille de la structure hexagonale.

- a - Face (110)
- b - Face (100)
- c - Face (111)

Le paramètre de la maille hexagonale est égal à deux fois la distance entre atomes voisins dans le cuivre soit $5,12 \text{ \AA}$. En effet, dans les diagrammes de diffraction (fig. 34) le spot (11) de la structure hexagonale est confondu avec le spot (10) du substrat.

Nous pouvons proposer un modèle pour cette structure hexagonale en recherchant des analogies avec l'arrangement des atomes dans les plans (111) de l'oxyde cuivreux tridimensionnel.

Il est important de remarquer que :

- 1) - le paramètre $5,12 \text{ \AA}$ est très voisin de la distance ($5,20 \text{ \AA}$) qui sépare les ions cuivre dans les directions du type $[11\bar{2}]$ de l'oxyde cuivreux tridimensionnel,
- 2) - ce paramètre se retrouve dans les directions $[\bar{2}11]$, $[1\bar{2}1]$ et $[11\bar{2}]$ de la face (111) de l'oxyde cuivreux épitaxié (26) sur les faces (100) et (111) du cuivre.

En tenant compte des remarques ci-dessus et du fait que la maille hexagonale doit contenir trois atomes d'oxygène, nous donnons les deux modèles suivants :

La première structure appartiendrait au groupe d'espace bidimensionnel $p3$, les atomes de la maille unité ont les positions suivantes :

- 1 atome de cuivre en a : 0, 0
- 3 atomes d'oxygène en d : $x, y ; \bar{y}, x - y ; y - x, \bar{x}$
 $x = 2/3, y = 0$
- 1 atome de cuivre en b : $1/3, 2/3$
- 1 atome de cuivre en c : $2/3, 1/3$.

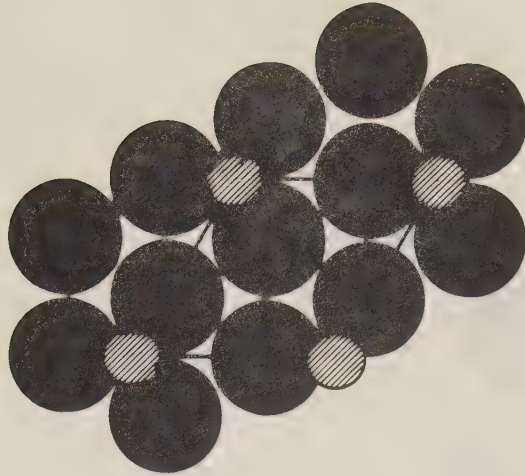
Le modèle correspondant à cette structure est représenté sur la figure 36a.

La deuxième structure (36b) qui appartient au groupe $p6m$ a été proposé par N. TAKAHASHI et ses collaborateurs (27). Les atomes ont les positions suivantes :

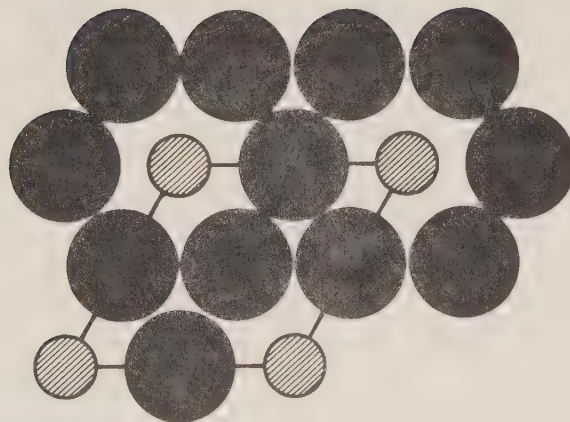
- 1 atome de cuivre en a : 0,0
- 3 atomes d'oxygène en c : $1/2, 0 ; 0, 1/2 ; 1/2, 1/2$.

Ce composé final de structure hexagonale pourrait jouer un rôle important dans la croissance orientée de l'oxyde tridimensionnel avec le plan (111) parallèle au substrat.

La figure 37 représente une coupe suivant un plan perpendiculaire au plan (111) de l'oxyde épitaxié sur le plan (111) du cuivre et contenant la direction $[11\bar{2}]$, il s'agit ici de l'orientation parallèle.



a



b

Fig. 36 Modèles de la structure hexagonale.

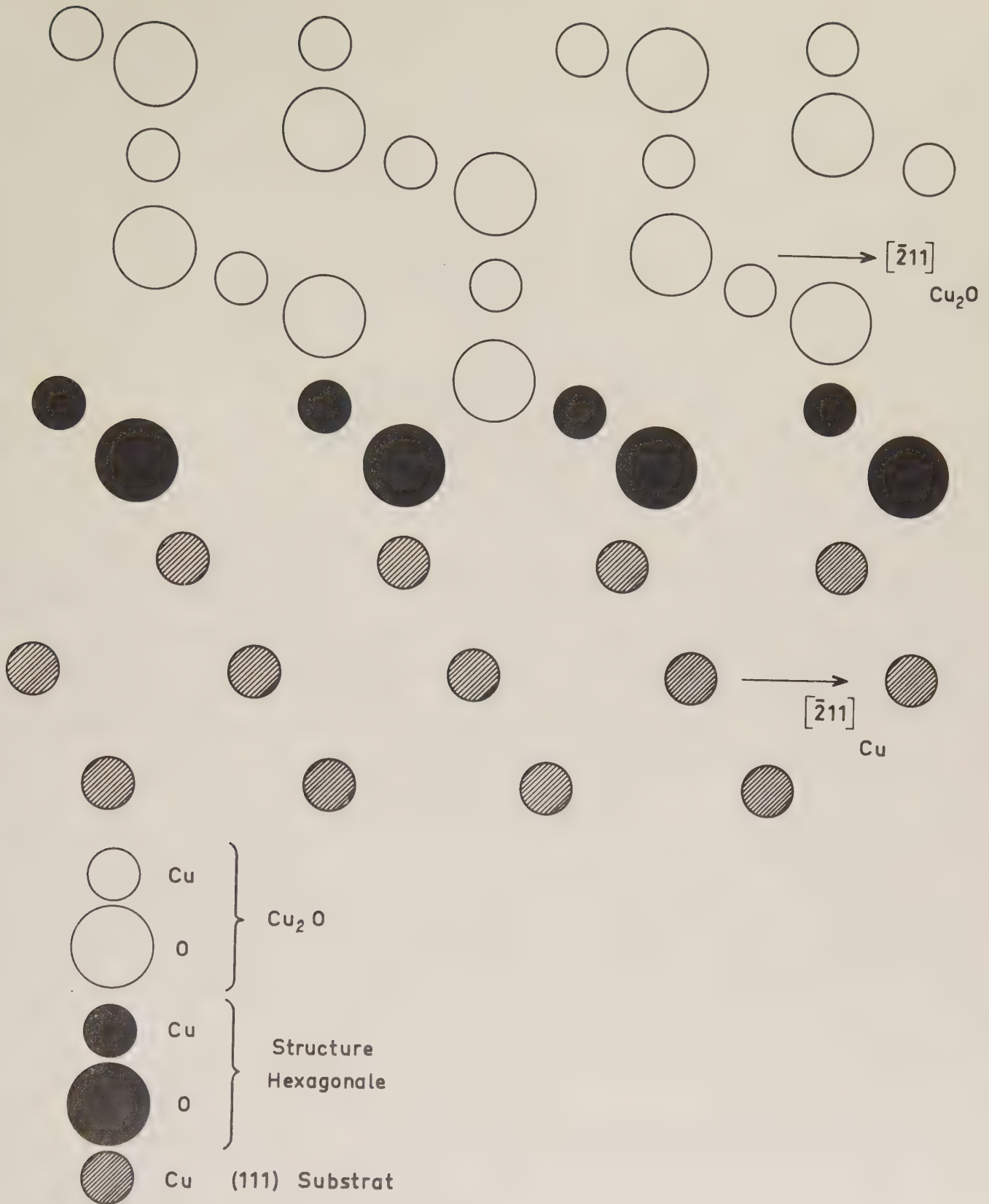


Fig. 37 Coupe de l'oxyde cuivreux épitaxié sur le cuivre (111)

a - Coupe $[\bar{2}11]$ orientation parallèle.

Chapitre 4.

LES RESULTATS EXPERIMENTAUX.2-D.E.R.

Ce chapitre comprend les résultats obtenus par diffraction d'électrons rapides sous incidence rasante.

Nous avons entrepris cette étude essentiellement pour pouvoir suivre l'évolution de la réaction d'adsorption. En effet, en diffraction d'électrons lents il était nécessaire d'arrêter la réaction d'oxydation et de ramener l'échantillon à la température ambiante avant d'observer le diagramme de diffraction.

En D.E.R., l'évolution de la couche d'adsorption est suivie par les modifications du diagramme de diffraction durant la réaction.

Le vide que nous pouvions réaliser dans le diffractographe (pression résiduelle : 10^{-6} Torr) n'étant pas suffisamment bon pour préparer une surface qui soit à la fois propre et plane à l'échelle atomique, nous avons été amené à épitaxier un film mince (500 Å) de cuivre sur le monocristal. Le film préparé dans le diffractographe est exposé à l'oxygène immédiatement après sa formation. Les diagrammes sont photographiés pendant l'exposition à l'oxygène, l'échantillon étant à la température de l'expérience.

4.1 - OBTENTION DU FILM EPITAXIQUE PROPRE :

Le monocristal de cuivre, préparé suivant la méthode décrite dans les paragraphes 2.2.1 et 2.2.2, est placé dans le diffractographe où il est soumis à un bombardement ionique à l'argon (2,5 keV; 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 10 mn) et porté à une température de 150°C.

Un film de cuivre d'une épaisseur moyenne d'environ 500 Å est épitaxié sur le monocristal.

Les diagrammes de diffraction observés sur la surface des films épitaxiaux (110), (100) et (111) sont reproduits sur les figures 38 et 39.

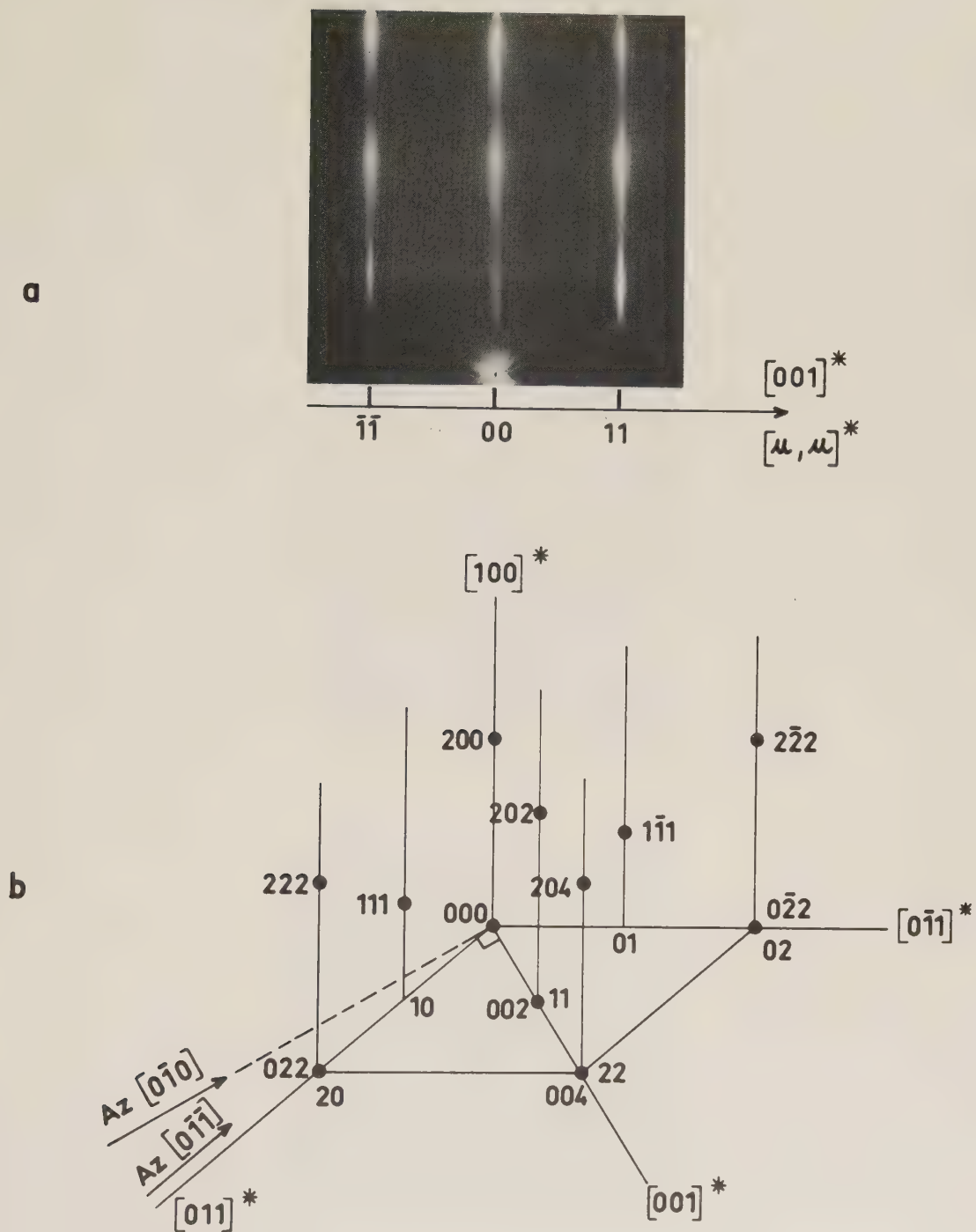


Fig. 38 a - Diagramme de diffraction du cuivre propre
Face (100), Azimut $[0\bar{1}0]$
b - Réseau réciproque montrant la correspondance entre
le diagramme D.E.L. et les diagrammes D.E.R.

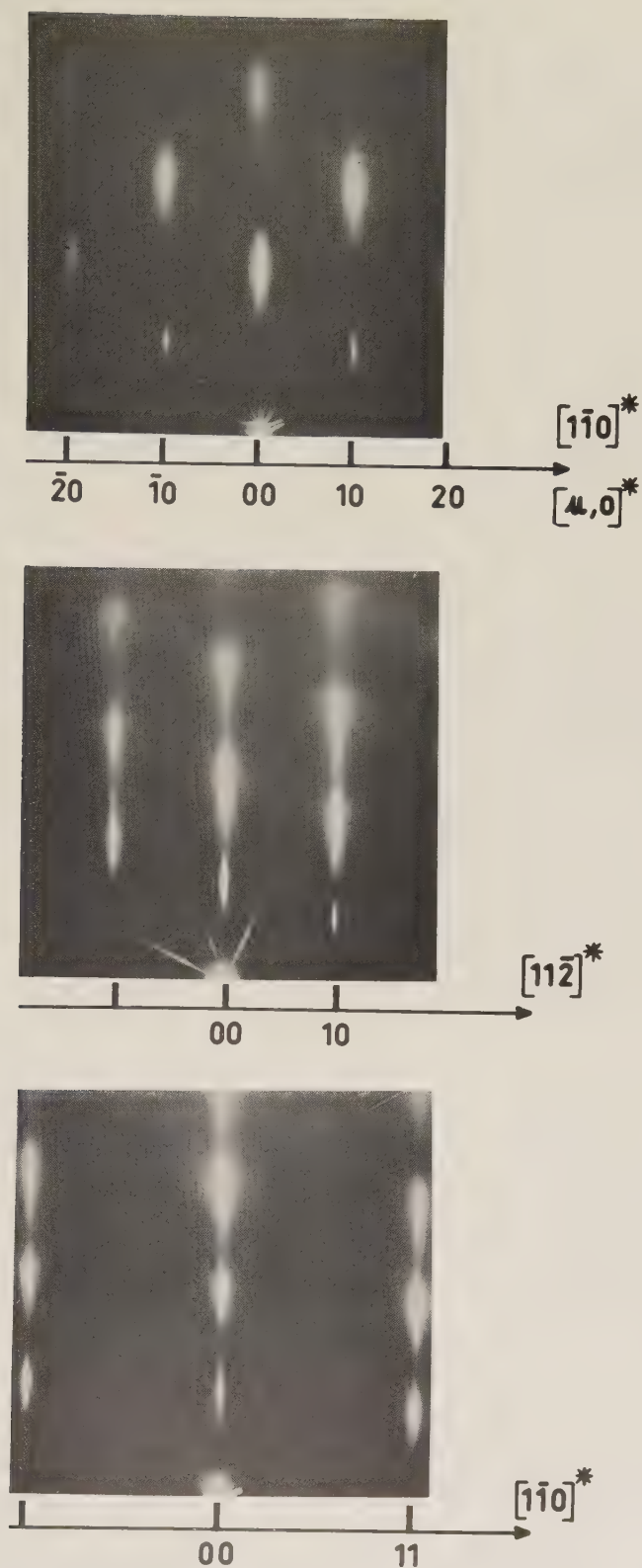


Fig. 39 Diagrammes de diffraction du cuivre propre

a - Face (110), Az. $[001]$

b - Face (111), Az. $[1\bar{1}0]$

c - Face (111), Az. $[11\bar{2}]$

Sur ces photographies n'apparaissent que les réflexions normales du cuivre.

La figure 38b est un schéma du réseau réciproque d'un plan (100) qui permet de voir la correspondance entre le diagramme de diffraction observé en D.E.L. et les diagrammes de diffraction que l'on peut observer en D.E.R.

Sur tous les diagrammes théoriques, nous donnons l'indexation classique à trois indices utilisée en diffraction d'électrons rapides et la notation à deux indices utilisée en électrons lents, dans ce cas les mailles de référence sont :

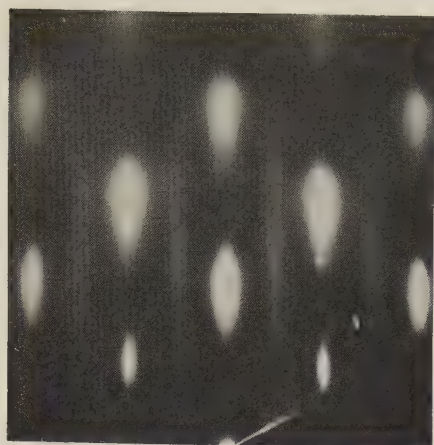
- la maille rectangle parallèle à la surface, de paramètre $a = 2,56 \text{ \AA}$ et $b = 3,61 \text{ \AA}$ pour la face (110),
- la maille carrée de paramètre $a = b = 2,56 \text{ \AA}$ pour la face (100),
- la maille hexagonale pour la face (111).

4.2. - OXYDATION DU FILM (110) :

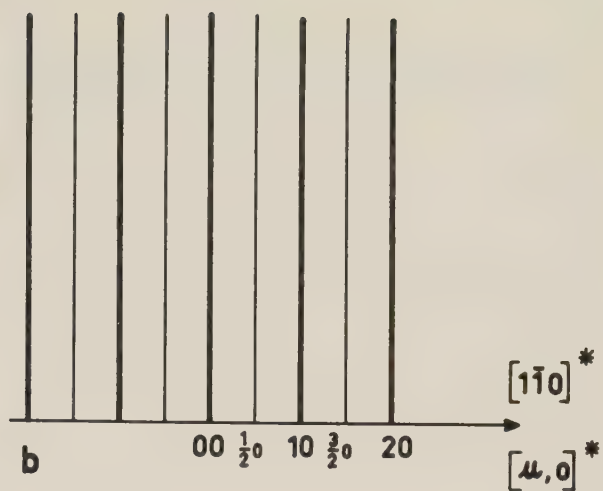
Immédiatement après sa formation, le film épitaxial est mis en présence d'oxygène à une pression de 10^{-4} Torr. Après une exposition de quelques minutes, le diagramme de diffraction observé dans l'azimut [001] subit des modifications. Les réflexions supplémentaires (fig. 40a) indiquent que la structure superficielle a une périodicité égale au double de celle du substrat dans la direction $[1\bar{1}0]$. Lorsque le faisceau incident est dans la direction $[1\bar{1}0]$, le diagramme de diffraction ne fait pas apparaître de réflexions supplémentaires. Des observations effectuées dans différents azimuts, on peut conclure à la formation de la structure $[2 \times 1]$ identique à celle mise en évidence au moyen de la diffraction des électrons lents sur les faces (110) d'échantillons massifs.

Si l'on poursuit l'exposition à l'oxygène, tout en élevant la température de l'échantillon, on constate la disparition progressive des réflexions données par la structure précédente pendant qu'apparaissent de nouvelles trainées dans le diagramme. Les réflexions supplémentaires sont très contrastées lorsque l'échantillon est à la température de 300°C et est exposé à l'oxygène depuis 20 mn. La photographie 40b représente le diagramme de diffraction obtenu dans ces conditions expérimentales, le faisceau électronique incident ayant la direction [001]. Cette nouvelle structure notée $\text{Cu}(110)c[6 \times 2]0$ est également identique à celle observée en électrons lents. Après une exposition à l'oxygène de 30 mn et pour une température supérieure à 500°C , il se forme une structure finale sur le film épitaxié. La figure 40c représente le diagramme de diffraction de cette structure obtenu dans l'azimut $[1\bar{1}0]$.

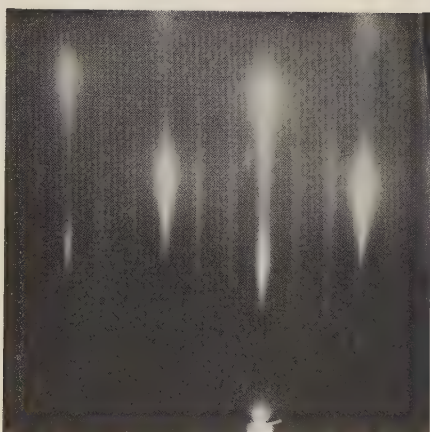
L'exploration de l'espace réciproque effectuée par rotation de l'échantillon autour de l'axe $[110]$ montre que les réflexions supplémentaires ont une symétrie d'ordre 6 autour de cet axe. La structure superficielle donnant ces réflexions a donc une maille hexagonale. Cette structure finale est identique à la structure



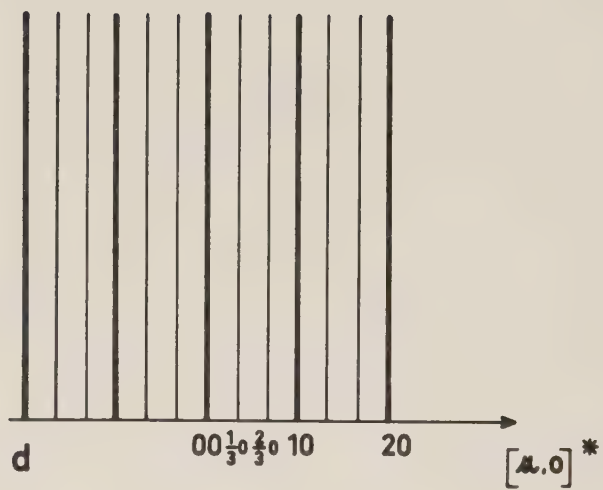
a



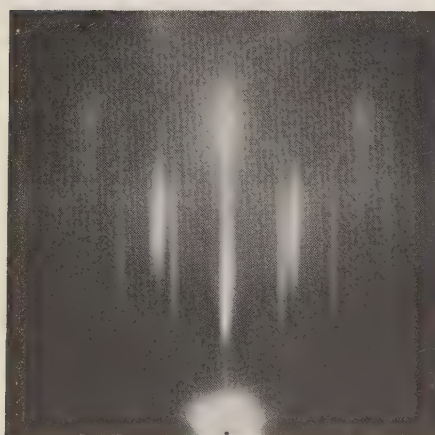
b



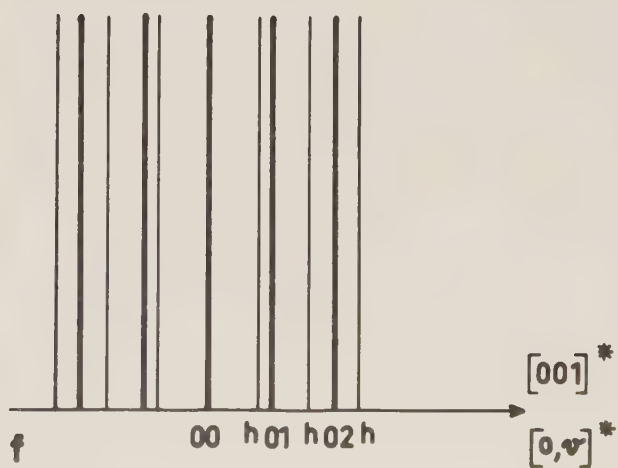
c



d



e



f

Fig. 40 Diagrammes de diffraction.

Structure $[2 \times 1]$. a - Expérimental - b . Théorique

Structure $c[6 \times 2]$. c - Expérimental - d. Théorique

Structure hexagonale e - Expérimental - f. Théorique

hexagonale que nous avons mise en évidence au moyen des électrons lents et que nous avons obtenu sur les faces (110), (100) et (111).

4.3. - OXYDATION DU FILM (100) :

Pour la face (100), l'évolution de la réaction est identique à celle observée dans l'étude par diffraction d'électrons lents.

A la température ambiante, nous retrouvons la structure $c[2 \times 2]$. La photographie 41a représente un diagramme de diffraction donné par une telle structure, le faisceau électronique incident étant parallèle à la direction cristallographique [010].

En élevant la température de l'échantillon toujours en présence d'oxygène, il se forme la structure $[2 \times 4]_{45^\circ}$ qui, dans l'azimut [010] donne le diagramme de diffraction de la figure 41b.

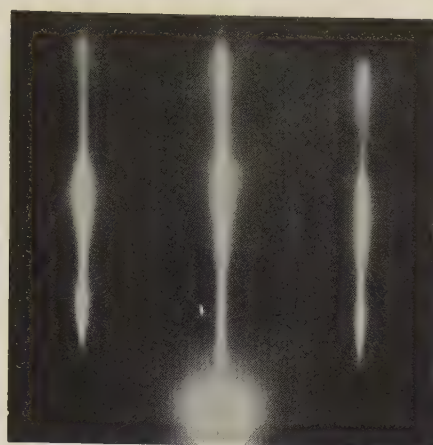
Enfin, pour une température supérieure à 500°C , le composé final de structure hexagonale recouvre la surface du film (100). Le diagramme de diffraction correspondant obtenu dans l'azimut à 15° de [010] est représenté sur la figure 41c.

4.4. - OXYDATION DU FILM (111) :

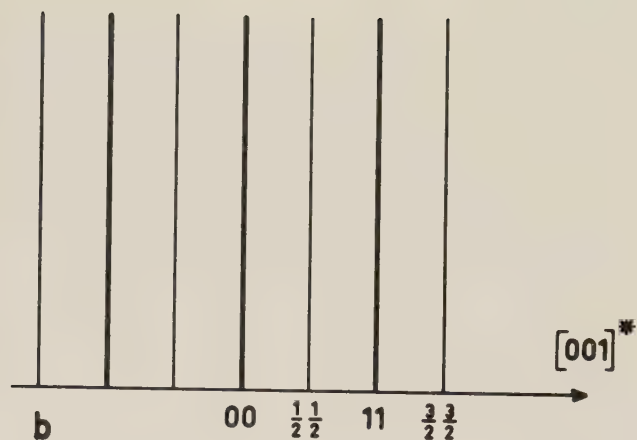
Sur la face (111), comme en diffraction d'électrons lents, nous n'observons pas de modification du diagramme de diffraction de la surface propre à la température ambiante.

Seule la structure hexagonale apparaît à une température de 500°C , l'échantillon étant en présence d'oxygène depuis 30 mn, toujours à la pression de 10^{-4} Torr.

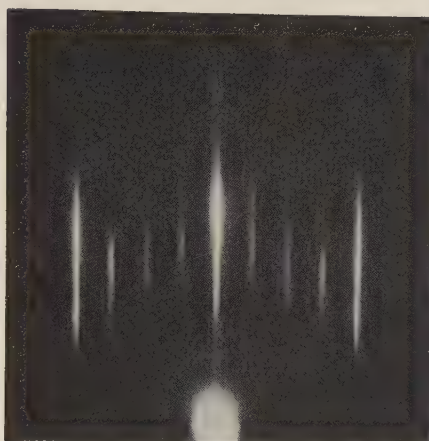
Les photographies (fig. 42a,c) représentent les diagrammes de diffraction observés dans les azimuts $[1\bar{1}0]$ et $[11\bar{2}]$. On peut observer sur ces clichés les réflexions obtenues par double diffraction entre le support et la structure superficielle.



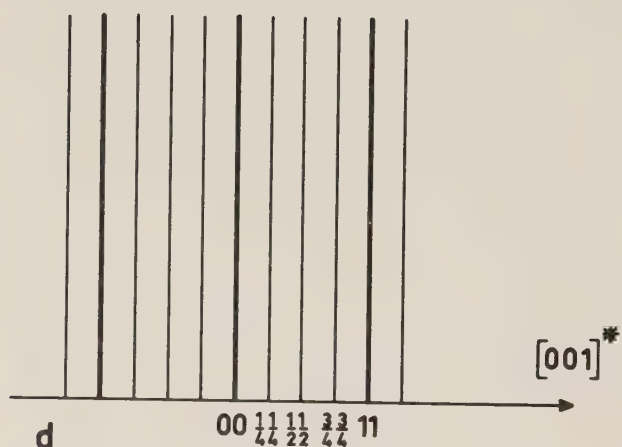
a



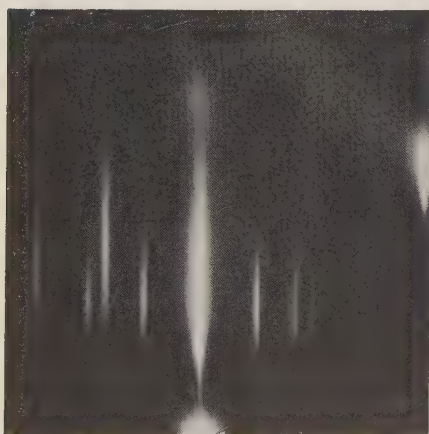
b



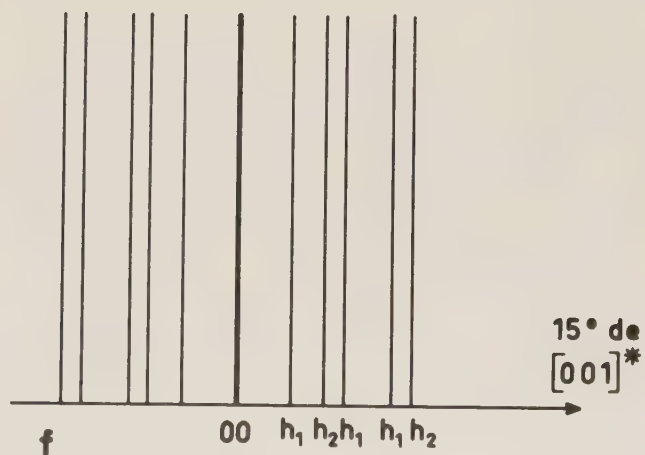
c



d



e



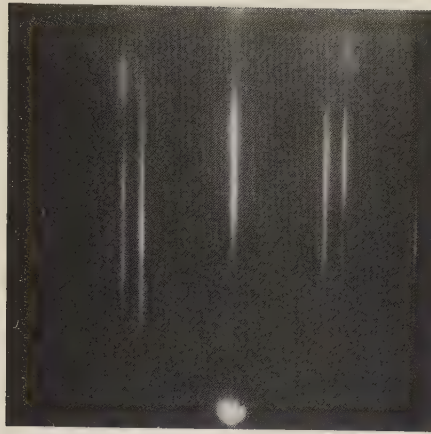
f

Fig. 41 Diagrammes de diffraction

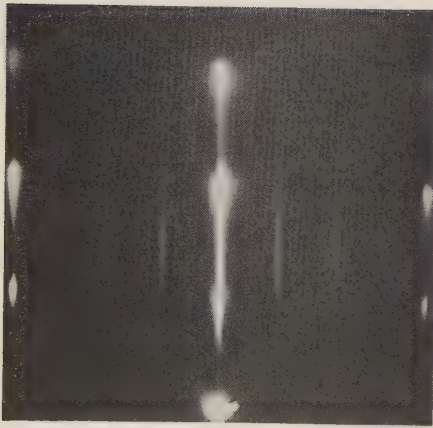
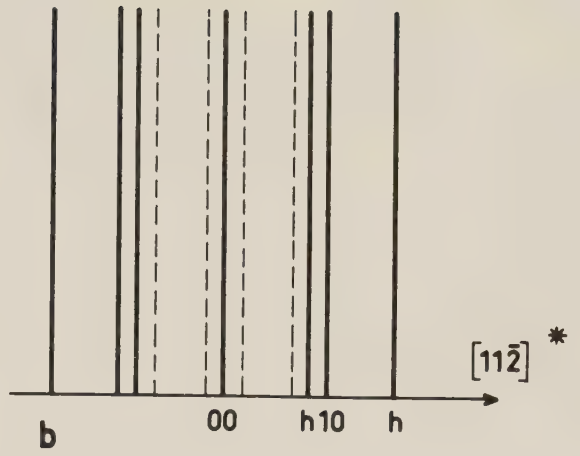
Structure $c[2 \times 2]$. a. Expérimental. b. Théorique

Structure $[2 \times 4]45^\circ$. c. Expérimental . d. Théorique

Structure hexagonale e. Expérimental. f. Théorique



a



c

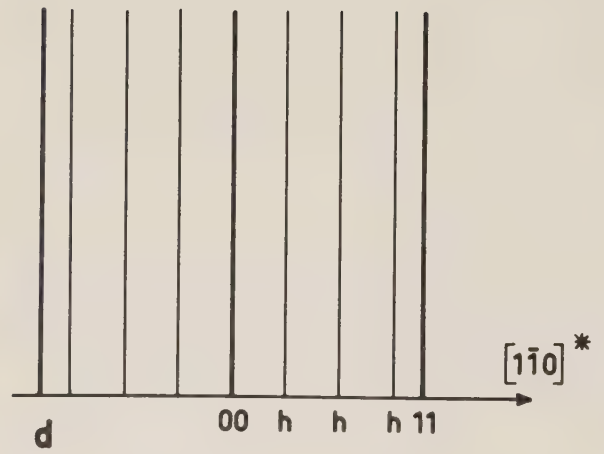


Fig. 42 Diagrammes de diffraction.

Face (111) - Structure hexagonale

a - Az. $[1\bar{1}0]$

c - Az. $[11\bar{2}]$

CONCLUSION

Le but de cette étude était de déterminer les conditions de formation de la couche d'adsorption de l'oxygène sur le cuivre. Ce travail réalisé par la diffraction des électrons a nécessité la construction d'un diffractographe à électrons lents. La mise au point d'un tel appareil n'a pas été immédiate, cependant nous avons obtenu de bons diagrammes de diffraction jusqu'à des énergies de quelques dizaines d'électron-volt.

La figure 43 résume les résultats concernant les structures de la couche d'adsorption de l'oxygène sur le cuivre (32-33).

Le résultat le plus important est la mise en évidence par D.E.L. et D.E.R. d'un composé final de structure hexagonale qui se forme sur les trois faces denses du cuivre.

Ce composé, qui n'est pas déformé par les contraintes épitaxiales, serait un véritable oxyde bidimensionnel analogue au pseudo-oxyde de nickel obtenu par MAY et GERMER et aux sulfures bidimensionnels mis en évidence par OUDAR et COLL. dans le cas de la réaction du soufre sur différents métaux.

Nous avons également montré que le composé final épitaxié sur le cuivre a un paramètre de $5,12 \text{ \AA}$ qui est très voisin de la distance ($5,20 \text{ \AA}$) qui sépare les ions cuivre dans les directions du type $\langle 112 \rangle$ de l'oxyde cuivreux tridimensionnel. De plus, les orientations de cette maille hexagonale (figure 43) sont conformes à l'épitaxie de l'oxyde cuivreux avec les orientations:

$$(111)_{\text{Cu}_2\text{O}} \parallel (111)_{\text{Cu}} \quad \text{avec} \quad [1\bar{1}0]_{\text{Cu}_2\text{O}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{Cu}}$$

$$(111)_{\text{Cu}_2\text{O}} \parallel (100)_{\text{Cu}} \quad \text{avec} \quad [1\bar{1}0]_{\text{Cu}_2\text{O}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{Cu}}$$

Ce composé final de structure hexagonale pourrait ainsi jouer un rôle important dans la croissance orientée de l'oxyde tridimensionnel.

La diffraction des électrons rapides sous incidence rasante nous a permis de suivre l'évolution de la couche d'adsorption de l'oxygène dans les conditions mêmes de sa formation. Il est également satisfaisant d'avoir trouvé la même évolution

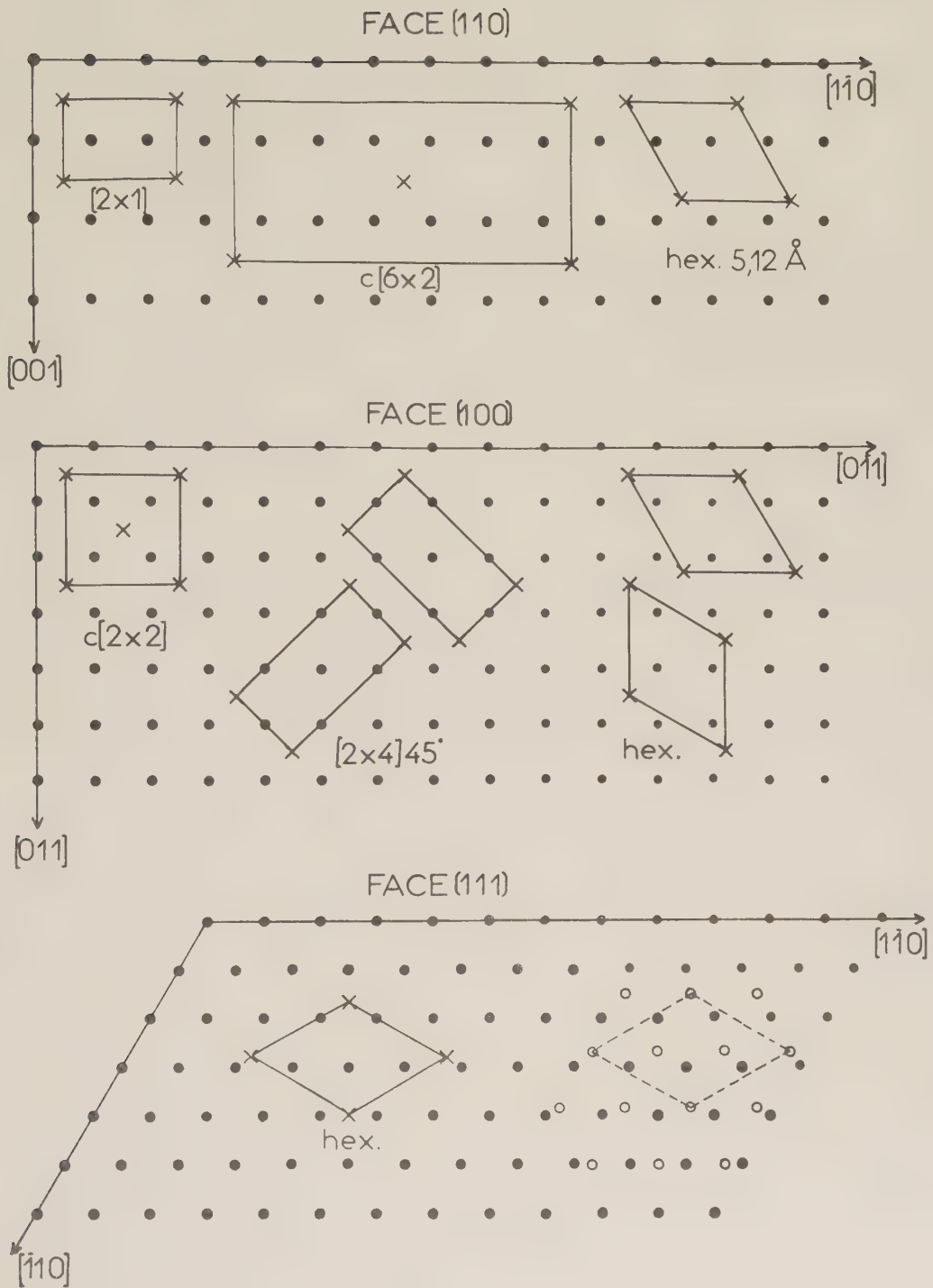


Fig. 43 Les structures de surface de la couche d'adsorption de l'oxygène sur les faces (110), (100) et (111).

du processus d'adsorption par ces deux techniques. Les résultats que nous avons obtenus forment un ensemble cohérent qui complète des études effectuées sur ce sujet par quelques équipes de recherche (28-31).

Si l'on voulait développer cette étude, il faudrait envisager d'associer à la technique de diffraction des électrons lents:

- 1 - la diffraction des électrons rapides en ultra-vide.
- 2 - la spectroscopie Auger,
- 3 - la mesure du travail d'extraction.

Ces techniques couplées à la D.E.L. permettraient de préciser les modèles de structure que nous avons proposés pour les divers composés d'adsorption.

Un point qui nous semble également important d'étudier est le rôle que peut jouer le composé final d'adsorption dans la croissance orientée d'un oxyde métallique sur le métal correspondant.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - NOTTINGHAM et ANDERSON - Thermodynamics of Gases, (S. Flügge), Volume XII, p.610.
- 2 - G.J. DAVISSON et L.H. GERMER, Phys. Rev. 30, 705, (1927).
- 3 - H.E. FARNSWORTH, Phys. Rev. 40, 684, (1932).
- 4 - W. EHRENBERG, Phil. Mag. (1934).
- 5 - L.H. GERMER et C.D. HARTMAN, Rev. Sc. Instr., 31, 784, (1960).
- 6 - S. GOLDZSTAUB et B. LANG, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 257, (1963), 1908.
- 7 - B.K. VAINSHTAIN, Structure analysis by electron diffraction - p.9 (1964)
Pergamon Press.
- 8 - H. LIPSON et C.A. TAYLOR, Fourier transforms and X-Ray diffraction, p. 16 (1958),
G. Bell, London.
- 9 - P.J. ESTRUP et E.G. Mc. RAE, Surf. Sc. 25 (1971) 1 - 52.
- 10 - S. ANDERSON, LEED Summer School, Smolenice (1971).
- 11 - C.W. TUCKER, Jr, J. Appl. Phys. 35 (1964) 1897 ; 37 (1966) 528, 3013.
- 12 - E. BAUER, Surf. Sci. 7 (1967), 351.
- 13 - A. GUINIER, Théorie et pratique de Radiocristallographie, Dunod.
- 14 - R.D. HEIDENREICH, Fundamentals of transmission electron microscopy (Wiley,
New-York, 1964).
- 15 - P.J. ESTRUP et J. ANDERSON, Surf. Sci. Netherl., 8, (1967), 109.
- 16 - R.L. PARK, The structure and chemistry of solid surfaces. Ed. G.A. Somorjai
(Wiley, New-York, 1969), p. 28.
- 17 - J.L. DOMANGE, Thèse de doctorat ès-sciences - Paris (1968).
- 18 - J.L. DOMANGE et J. OUDAR, Surf. Sci. Netherl., 11, (1968), 124.
- 19 - L.H. JENKINS et M.F. CHUNG, Surf. Sci.. Netherl. 24 (1971) 125.
- 20 - R. RIWAN, Surf. Sci. Netherl, (1971), 27, N°2, 267.
- 21 - G.E. RHEAD, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 268 (1969) Série c, p. 1817.
- 22 - J. ESCARD, S. GOLDZSTAUB et G. DAVID, C.R. Acad. Sc. 262, série B, (1966), p.966.
- 23 - J.W. MAY et L.H. GERMER, Surf. Sci. Netherl. 11 (1968), 443.
- 24 - T.A. DELCHAR, Surf. Sci. Netherl., 27, 1, (1971), 11.
- 25 - R. SMOLUCHOVSKY, Phys. Rev. 60, (1941), 661.
- 26 - J. BENARD, oxydation des métaux, Gauthier-Villars, Paris, 1962.

- 27 - K. OKADA, T. HATSUDHIKA, H. TOMITA, S. MOTOO et N. TAKAHASHI., J. Vacuum. Soc. Jap. (1970), 13, 11, 371.
 - 28 - R.N. LEE et H.E. FARNSWORTH, Surf. Sci. Netherl., 3, (1965), 461.
 - 29 - G.W. SIMMONS, D.F. MITCHELL et K.R. LAWLESS, Surf. Sci. Netherl. 8 (1967), 130.
 - 30 - G. ERTL, Surf. Sci. Netherl., 6, (1967), 208.
 - 31 - F. GRØNLUND et P.E. HØSLUND NIELSEN, Surf. Sci. Netherl., 30, (1972), 388.
 - 32 - A. OUSTRY, L. LAFOURCADE et A. ESCAUT, Surf. Sci. Netherl., 40, (1973), 545.
 - 33 - A. OUSTRY, L. LAFOURCADE, A. ESCAUT, C. BUTTO et P. LARROQUE, C.R. Acad. Sc. Paris, B, 278, (1974), 189.
-

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.	p. 1
BUT ET PLAN DU PRESENT TRAVAIL.	3
<u>Chapitre 1</u> - Théorie géométrique de la diffraction des électrons lents.	4
1.1 - Amplitude de diffusion	4
1.2 - Diffraction par un réseau à deux dimensions	6
1.3 - Influence des couches profondes sur l'intensité	10
1.4 - Diffraction par deux réseaux superposés	11
1.5 - Structures désordonnées.	13
<u>Chapitre 2</u> - Les techniques expérimentales.	20
2.1 - Le diffractographe	20
2.2.- La préparation de la surface	28
<u>Chapitre 3</u> - Les résultats expérimentaux. 1 - D.E.L.	32
3.1 - Obtention de la surface propre	32
3.2.- Conditions de formation de la couche d'adsorption	34
3.2.1 - Faces (110) et (100)	34
3.2.2 - Face (111)	36
3.2.3.- Réactivité comparée des faces (110), (100) et (111)	37
3.3 - Interprétation des diagrammes	39
3.3.1 - Structures Cu(110) $[2 \times 1]_0$ et Cu(100)c $2 \times 2_0$	39
3.3.2 - Structures Cu(110)c $[6 \times 2]_0$ et Cu(100) $2 \times 4_{45^\circ 0}$	42
3.3.3 - La structure hexagonale	51
<u>Chapitre 4</u> - Les résultats expérimentaux - 2 - D.E.R.	58
4.1 - Obtention du film épitaxial propre	58
4.2 - Oxydation du film (110)	61
4.3 - Oxydation du film (100)	63
4.4 - Oxydation du film (111)	63
CONCLUSION.	66
BIBLIOGRAPHIE.	69

Imprimerie de L'Université Paul Sabatier
Service Général Offset
118, Route de Narbonne 31077 TOULOUSE Cedex

